

## **Validação de um dispositivo não-invasivo e não-destrutivo para avaliação do estado de maturação das uvas.**

**João Nuno Duarte Graça**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
**Viticultura e Enologia**

Orientador: Doutor Carlos Manuel Antunes Lopes

**PRESIDENTE:** - Doutor Jorge Manuel Rodrigues Ricardo da Silva, Professor Catedrático do  
Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa.

**VOGAIS:** - Licenciada Olga Maria Carrasqueira Laureano, Investigadora Coordenadora do  
Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa;

- Doutor Carlos Manuel Antunes Lopes, Professor Associado com agregação do  
Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa.

Lisboa, 2014

A maneira como preenchestes a minha vida, durante a tua.

O homem que foste e que me ajudaste a ser.

Pai

## Agradecimentos

A realização deste trabalho apenas foi possível graças à colaboração e contributo de forma directa ou indirecta de várias pessoas, às quais gostaria de deixar o meu profundo agradecimento:

Em primeiro lugar, um agradecimento muito especial aos meus pais e à minha irmã. Pela educação, compreensão, sacrifício, ensinamentos, incentivo e princípios que me transmitiram. A eles devo tudo o que sou hoje!

Ao Professor Doutor Carlos Manuel Antunes Lopes, meu orientador, por toda a disponibilidade e orientação prestada durante a realização deste trabalho, por todos os seus ensinamentos, opiniões e sugestões.

Aos parceiros do projecto PREMIVM (Ateknea Solutions, Photon Systems Instruments, Agri-Ciência, DVC- Electronic Design and Manufacturing, Weingut S.A. Prüm, Azienda Agricola il Peracio di Francesco Maseiro, M. T. Dias, Institute of Systems Biology and Ecology e Karlsruhe Institute of Technology ), em especial à Agri-ciência, por todo o apoio prestado, pois sem eles este projecto não existiria,.

Ao Eng. Ricardo Egipto por todo o apoio prestado ao longo desta tese, apoio incansável no tratamento estatístico dos dados obtidos durante o estudo.

À D. Júlia Barata e à Diana Faría pela paciência e ajuda prestada durante as análises laboratoriais.

Aos meus colegas e amigos de mestrado, em especial ao André Palma, Diogo Borges, Rui Monteiro e ao Rui Cruz pela amizade, espírito de camaradagem e por toda ajuda prestada na recolha de dados.

A todos os meus amigos que de alguma forma me apoiaram e ajudaram na concretização deste trabalho.

## Resumo

Neste trabalho procedeu-se à validação do dispositivo WinePen com o intuito de verificar a robustez do dispositivo em campo e dos modelos usados para estimar os parâmetros o Brix, Acidez total e Antocianinas. Este dispositivo tem como base de funcionamento a reflectância e a fluorescência.

Esta validação decorreu no ano de 2013, nas vinhas do Instituto Superior de Agronomia, inseridas na Região Vitivinícola de Lisboa.

Para a validação da WinePen foram efectuadas leituras a 25 bagos de cada casta em diferentes condições de modo a verificar o efeito da luz sobre as medições efectuadas pelo dispositivo. Os bagos analisados pela WinePen foram de seguida analisados em laboratório.

A qualidade de ajuste dos modelos aos dados observados foi determinada com o auxílio das seguintes medidas de desvio: Coeficiente de determinação ( $R^2$ ), o Erro Médio Absoluto e o Erro Quadrático Médio.

Observou-se que para os diferentes tipos de ambiente de leitura e para as diferentes castas, uma elevada e significativa correlação, tanto para o Brix (0.93 a 0.96) como para a acidez total (0.86 a 0.96). Todavia, o parâmetro antocianinas observou correlações menos elevadas e menos significativas (0.70) em ambas as condições de leitura.

Desta forma, os resultados obtidos demonstram fiabilidade nas medições realizadas pela WinePen para as diferentes castas e ambientes de leitura.

**PALAVRAS-CHAVE:** brix, acidez total, antocianinas, reflectância, fluorescência

## Abstract

In this work, WinePen validation procedures were applied in order to verify the robustness of the device in the field and the models used to estimate the parameters Brix, Titratable acidity and Anthocyanins. This device's operating system is based on reflectance and fluorescence.

This validation was held in 2013, on vineyards with white and red varieties, in the Superior Institute of Agronomy, situated in the Wine Region of Lisbon.

For WinePen validations, 25 berries of each variety were measured, under different conditions (laboratory and field) in order to verify the light effect on measurements. The berries were first analyzed by WinePen and afterwards examined in the laboratory. In order to select the best models, the fitting quality of the observed values was evaluated using the following deviance measures: determination coefficient ( $R^2$ ), mean absolute error (MAE); root mean square error (RMSE).

High and significant correlations for Brix (0.93 to 0.96) and for titratable acidity (0.86 to 0.96) were observed for different types of environment (laboratory and field) and for different varieties (whites and reds). However, the anthocyanins parameter observed lower and less significant correlations (0.70) in both reading conditions.

Thereby, the results obtained demonstrate the reliability of measurements performed by WinePen for different varieties and environments.

KEY-WORDS: brix, titratable acidity, anthocyanins, reflectance, fluorescence.

## Extended Abstract

The aim of this study was to validate the WinePen device as a non-invasive and non-destructive tool to estimate brix, titratable acidity and anthocyanins in grapes. In this validation the robustness of the Winepen was tested on the field and the models used to estimate analytical parameters (brix, total acidity and anthocyanins).

The validation took place during 2013 ripening period of grapes, on the vineyards of white and red varieties of Superior Institute of Agronomy, situated in the Wine Region of Lisbon.

There was a weekly berry sampling during all the ripening period. The methodology for each measurement and each berry sample was the same in both vineyards. In each variety, 25 berries were measured using WinePen and then inserted into a plastic bag. In order to study the effect of the natural vs artificial light on the readings, those berries were measured again with the WinePen in lab conditions. As for analytical purposes, more berries were needed. Three more berries were then picked from the surroundings of the previous one in order to achieve the amount of 100 berries necessary for laboratory analysis.

In the lab, the following analytical parameters were determined: Brix, pH and titratable acidity for white varieties and Brix, pH, titratable acidity, and anthocyanins for red varieties.

The obtained data was divided by groups of varieties (white and red) before statistical analyses. Relationships between the observed analytical data and the average of the corresponding 25 WinePen readings were computed using regression analysis. In order to select the best models, the quality of the observed values fitting was assessed using the following deviance measures: determination coefficient ( $R^2$ ), mean absolute error (MAE); root mean square error (RMSE).

The results showed a very good fit between observed and estimated values, drawing to the conclusion that the winepen readings are able to produce a very accurate estimate of the actual berry composition. A high and significant correlation was also verified between estimated and observed values of brix (0.93 to 0.96) and titratable acidity (0.86 to 0.96). The anthocyanins parameter observed a lower and less significant correlation (0.70) in both reading conditions. However, a varietal analysis showed a greater robustness of the models, verifying a high and significant correlation between observed and estimated values for field (0.81 and 0.92) and laboratory conditions (0.80 to 0.93). Thus, the results obtained demonstrate the reliability of measurements performed by WinePen for different varieties and environments.

# Índice

Agradecimentos .....	I
Resumo.....	II
Abstract.....	III
Extended Abstract.....	IV
Índice .....	V
Índice de Figuras.....	VII
Índice de Tabelas .....	IX
Índice de Equações.....	X
1 – Introdução .....	1
2 – Revisão Bibliográfica .....	2
2.1 – Evolução dos Principais Compostos da Uva .....	2
2.1.1 – Evolução de Açúcares, Ácidos e pH.....	3
2.1.1.1 – Açúcares (°Brix).....	3
2.1.1.2 – Acidez Total.....	4
2.1.1.3 – pH.....	4
2.1.2 – Evolução das Antocianinas.....	5
2.2 – Instrumentos não-invasivos e não-destrutivos.....	7
2.2.1 – Brimrose Lumiar 5030 “Le Vigneron” .....	8
2.2.2 – Multiplex (Force-A) .....	11
2.2.3 – Spectron (Pellenc) .....	14
2.2.4 – VinePAT .....	16
2.3 – WinePen (SpectraPen).....	18
3 – Material e Métodos.....	22
3.1 – Localização das Vinhas.....	22
3.2 – Caracterização Edafoclimática .....	23
3.3 – Metodologia.....	23
3.3.1 – Método de Extracção.....	25

3.3.2 – Determinação dos Açúcares (Brix) .....	26
3.3.3 – Determinação da Acidez total .....	26
3.3.4 – Determinação do pH.....	26
3.3.5 – Determinação das Antocianinas .....	26
3.3.6 – Análise Estatística .....	27
4 – Resultados e Discussão .....	28
4.1 – Resultados Físico-químicos – Evolução da Maturação.....	28
4.1.1 – Açúcares (°Brix).....	28
4.1.2 – Acidez Total e pH .....	29
4.1.3 – Antocianinas.....	31
4.2 – Análise comparativa dos modelos da WinePen .....	32
4.2.1 – Açúcares (Brix) .....	32
4.2.2 – Acidez Total.....	35
4.2.3 – Antocianinas.....	39
4.3. – Teste ao GPS.....	42
5 - Conclusões .....	43
6 – Referências Bibliográficas .....	45
Anexos .....	53



## Índice de Figuras

Figura 1 – Evolução do tamanho e da do bago de uva, em intervalos de 20 dias. Ilustração de Jordan Koutroumanidis, Winetitles. ....	2
Figura 2 – Dispositivo Brimrose 5030 “Le Vigneron”.Fonte: Boletim informativo da Brimrose Corporation.....	8
Figura 3 – Dispositivo Multiplex. Fonte: Boletim informativo Mulitplex® 3 Research Maio de 2011 .....	11
Figura 4 – Imagem da cabeça de medição do Multiplex. Fonte: Boletim informativo Mulitplex® 3 Research Maio de 2011 .....	11
Figura 5 – Dispositivo SPECTRON da PELLENC. Fonte: Catalogo SPECTRON PELLENC viti 2010 .....	14
Figura 6 – Protótipo da VinePAT, Fonte: Martins <i>et al.</i> , 2012. ....	16
Figura 7 – Distribuição da energia numa folha exposta à luz. Adaptado de Papageorgiou <i>et al.</i> , 2004.....	18
Figura 8 – Dispositivo WinePen e acessórios necessários ao seu funcionamento: 1 – GPS Evermore GT 800bt; 2 – Dispositivo WinePen; 3 Cabos de transferência de dados da WinePen e do GPS; 4 – Módulos de calibração da WinePen; 5 – Pen com programa para transferência de dados.....	19
Figura 9 – Disposição dos vários componentes da cabeça de leitura do sensor WinePen. ...	19
Figura 10 – Sequência dos 3 feixes produzidos pela WinePen para avaliação do bago.....	20
Figura 11 – Vinha de colecção de castas brancas da Tapada da Ajuda, Instituto Superior de Agronomia, Lisboa.....	22
Figura 12 – Vinha de coleção de castas tintas da Tapada da Ajuda, Instituto Superior de Agronomia, Lisboa.....	22
Figura 13 – WinePen com os respectivos módulos de calibração para os diferentes comprimentos de onda emitidos pelo sensor. ....	23
Figura 14 – Avaliação da maturação na casta Arinto, na Tapada da Ajuda, com a WinePen. ....	24
Figura 15 – Amostras de 22/08/2013 das castas tintas, após duas semanas de extracção para posterior determinação das antocianinas.....	25
Figura 16 – Refractómetro usado para a determinação dos açúcares (Brix). ....	26
Figura 17 – Espectrofotómetro de bancada para determinação das antocianinas.....	27
Figura 18 – Evolução dos açúcares ao longo do período de maturação. A – Castas Brancas (Alv – Alvarinho; Ari – Arinto; Enc – Encruzado; Mac – Macabeu; MG – Moscatel Galego; MS – Moscatel de Setúbal; Vio - Viosinho; B – Castas Tintas	

(CS – Cabernet Sauvignon; Sy – Syrah; TN – Touriga Nacional; Tr – Trincadeira).....	28
Figura 19 – Gráfico com a evolução da Acidez total ao longo do período de maturação. A – Castas Brancas (Alv – Alvarinho; Ari – Arinto; Enc – Encruzado; Mac – Macabeu; MG – Moscatel Galego; MS – Moscatel de Setúbal; Vio - Viosinho; B – Castas Tintas (CS – Cabernet Sauvignon; Sy – Syrah; TN – Touriga Nacional; Tr – Trincadeira).....	29
Figura 20 – Gráficos com a evolução do pH ao longo do período de maturação. A – Castas Brancas (Alv – Alvarinho; Ari – Arinto; Enc – Encruzado; Mac – Macabeu; MG – Moscatel Galego; MS – Moscatel de Setúbal; Vio - Viosinho; B – Castas Tintas (CS – Cabernet Sauvignon; Sy – Syrah; TN – Touriga Nacional; Tr – Trincadeira).....	30
Figura 21 – Evolução das antocianinas (mg malvídina equivalente/kg) durante todo o período de maturação; CS – Cabernet Sauvignon; Sy – Syrah; TN – Touriga Nacional; Tr - Trincadeira.....	31
Figura 22 – Relação entre os valores observados (análise analítica) e estimados (análise com WinePen), para estimativa do parâmetro açúcares (°Brix) para castas brancas (A e B) e tintas (C e D) em condições de leitura de campo (A e C) e de laboratório (B e D). A diagonal a tracejado representa a recta 1:1. ....	32
Figura 23: Mapas produzidos pela aplicação da WinePen com a distribuição espacial do teor em açúcares na parcela de castas brancas, no dia 12 de Agosto de 2013 (A) e a medição à vindima no dia 16 de Setembro de 2013 (B). Os valores indicados na legenda referem-se a °Brix.....	34
Figura 24 – Relação entre os valores observados (análise analítica) e estimados (análise com WinePen), para estimativa do parâmetro acidez total para castas brancas (A e B) e tintas (C e D) em condições de leitura de campo (A e C) e de laboratório (B e D). A diagonal a tracejado representa a recta 1:1. ....	35
Figura 25: Mapas produzidos pela aplicação WinePen com a distribuição espacial da acidez total na parcela, de castas tintas no dia 1 de Agosto de 2013 (A) e à vindima no dia 12 de Setembro de 2013 (B). Os valores indicados na legenda referem-se a g ácido tartárico/l. ....	38
Figura 26 – Relação entre os valores observados (análise analítica) e estimados (análise com WinePen), para estimativa do parâmetro antocianinas para as castas tintas em condições de leitura de campo (A) e de laboratório (B). A diagonal a tracejado representa a recta 1:1. ....	39
Figura 27: Mapas produzidos pela aplicação WinePen com a distribuição espacial do teor em antocianinas na parcela de castas tintas, no dia 1 de Agosto de 2013 (A) e	

à vindima no dia 12 de Setembro de 2013 (B). Os valores indicados na legenda referem-se a mg malvidina eq./Kg. ....	41
Figura 28 – Imagem retirada da aplicação WinePen, com os pontos de medição para o teste ao GPS. ....	42

## Índice de Tabelas

Tabela 1 – Principais características técnicas do dispositivo Brimrose 5030 “Le Vigneron”...	9
Tabela 2 – Locais de teste do dispositivo Brimrose 5030 “Le Vigneron”, com os vários parâmetros analisados e respectivos coeficientes de determinação entre valores observados e estimados.....	10
Tabela 3 – Principais características técnicas do dispositivo Multiplex 3.....	12
Tabela 4 – Locais de teste do dispositivo Multiplex, com os vários parâmetros analisados e respectivos coeficientes de determinação entre valores observados e estimados. ....	13
Tabela 5 – Locais de teste do dispositivo SPECTRON, com os vários parâmetros analisados e respectivos coeficientes de determinação entre valores observados e estimados. ....	15
Tabela 6 – Resultados dos testes do dispositivo VinePAT e respectivos coeficientes de determinação entre valores observados e estimados. ....	17
Tabela 7 – Número de modelos desenvolvidos pelos parceiros do projecto PREMIVM para cada parâmetro a ser avaliado pelo sensor WinePen. ....	20
Tabela 8 – Resumo dos dispositivos referidos anteriormente com os respectivos princípios de funcionamento, intervalo de comprimento de onda utilizados para avaliação dos componentes das uvas e respectivo valor comercial. ....	21
Tabela 9 – Datas de recolha de amostras para as castas brancas e tintas durante o período de maturação de 2013 e respectivo número de amostras. ....	24
Tabela 10 – Modelos, para os açúcares (°Brix), que obtiveram as melhores pontuações no conjunto das castas brancas e das castas tintas nas diferentes condições de medições (MAE – Erro Médio Absoluto; RMSE Erro Quadrático Médio; ME – Coeficiente de Eficiência do Modelo; MA%E – Erro Percentual Médio; Sig. – Nível Significância: *** - significativo ao nível de 0.001); R <sup>2</sup> – Coeficiente de Determinação. ....	33
Tabela 11 – Modelos, para a acidez total, que obtiveram as melhores pontuações no conjunto das castas brancas e das castas tintas nas diferentes condições de medições (MAE – Erro Médio Absoluto; RMSE Erro Quadrático Médio; ME – Coeficiente de Eficiência do Modelo; MA%E – Erro Percentual Médio; Sig. – Nível	

Significância: *** - significativo ao nível de 0.001; $R^2$ – Coeficiente de Determinação.....	36
Tabela 12 - Modelos, para a acidez total, que obtiveram as melhores pontuações no conjunto das castas brancas e das castas tintas nas diferentes condições de medições (MAE – Erro Médio Absoluto; RMSE Erro Quadrático Médio; ME – Coeficiente de Eficiência do Modelo; MA%E – Erro Percentual Médio; Sig. – Nível Significância: *** - significativo ao nível de 0.001; $R^2$ – Coeficiente de Determinação.....	39

## Índice de Equações

$R = F_r / F_T$ (Eq.1).....	18
-----------------------------	----

## 1 – Introdução

As novas reformas impostas pela União Europeia, para a diminuição em 24 milhões de hectolitros/ano de vinho de baixa qualidade e diminuição/desaparecimento de subsídios têm como objectivo aumentar a capacidade competitiva dos produtores de uvas e vinho. Como tal, estes terão de apostar no aumento do valor da cultura, reduzindo a produção de vinho de baixa qualidade. Esta situação pode ser conseguida através da implementação de controlos de maturação eficazes, isto é, verificar onde se encontram as uvas de qualidade superior na vinha de modo a evitar que estas se misturem com as de menor qualidade, levando a um aumento da quantidade e qualidade do vinho.

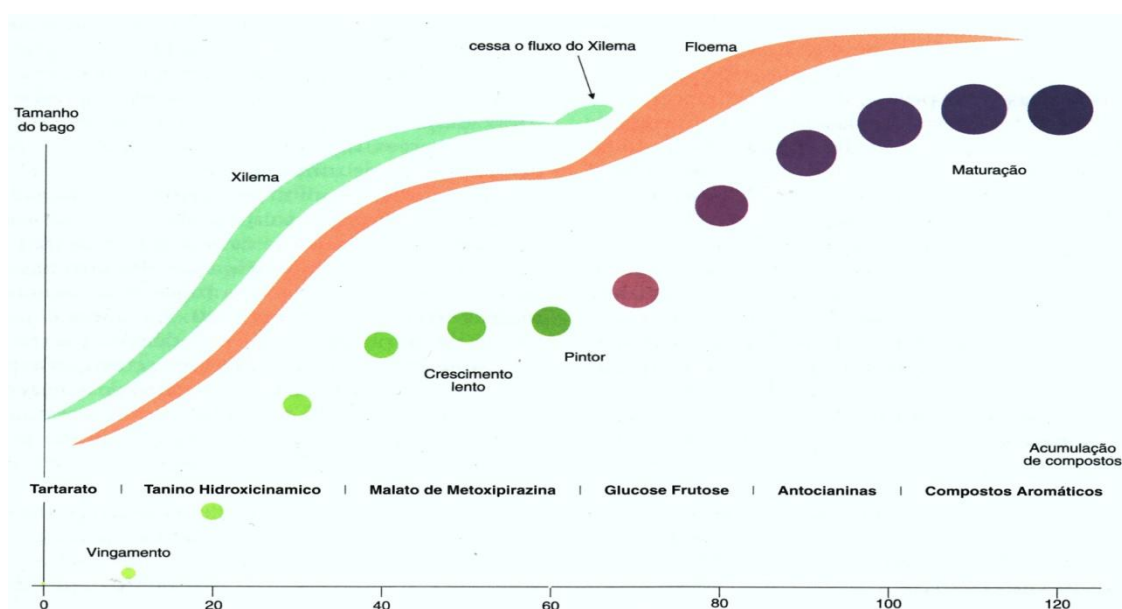
Actualmente os controlos de maturação de uma vinha passam pela inspecção visual da mesma, degustação das uvas e análises físico-químicas dispendiosas. De notar que todos estes procedimentos, para além do preço que têm implícito, são muito exigentes em trabalho.

A necessidade de obter resultados rápidos e de fácil interpretação, diminuição de custo de análises e determinação da localização das melhores uvas dentro de uma parcela, têm levado à criação de dispositivos diversos que permitem estimar de forma não destrutiva os diversos compostos da uva, com o intuito de facilitar os controlos de maturação e sua interpretação.

## 2 – Revisão Bibliográfica

### 2.1 – Evolução dos Principais Compostos da Uva

A fase de maturação das uvas situa-se entre o pintor e a maturação fisiológica. Nesta etapa, como demonstrado na figura 1, verifica-se um conjunto de reacções físicas e bioquímicas que ocorrem na película, polpa e grainha, sendo no final sujeitas a transformações enológicas ou consumidas em fresco (González-Sanjosé M. B., 1991; Palacios, 1986). É de salientar que nesta fase existe um incremento de produção de ácido abscísico (ABA), que funciona como inibidor das actividades mitóticas, levando ao desdobramento da sacarose em glucose e frutose, e ao aumento de antocianinas na película do bago (Magalhães, 2008).



**Figura 1 – Evolução do tamanho e da do bago de uva, em intervalos de 20 dias. Ilustração de Jordan Koutroumanidis, Winetitles.**

Contudo, as transformações na maturação não ocorrem em simultâneo, sendo que de uma forma geral, podem ser distinguidos três tipos diferentes, considerados óptimos de maturação que habitualmente não coincidem no tempo: maturação fisiológica (germinação), industrial (quando se atinge o maior peso e a concentração de açúcares sem diminuição dos ácidos) e tecnológica (quando são atingidos as características óptimas para um determinado tipo de vinho a ser produzido) (Perez-Magariño *et al.*, 2006; Robredo, 1991).

Tradicionalmente os parâmetros a ter em conta para a vindima eram os açúcares, peso do bago e a densidade do mosto (Perez-Magariño *et al.*, 2006), no entanto, compostos fenólicos e terpénicos são hoje características a ter em conta, pelos enólogos e viticultores, para a produção de vinhos de qualidade superior (Du-Plessis, 1984; Tomaz, 2013).

Desta forma, o momento da vindima é um ponto-chave para o futuro dos vinhos, visto que apenas as uvas com elevado equilíbrio no índice de fenóis poderão originar vinhos de qualidade (Du-Plessis, 1984).

Durante a fase de maturação verifica-se um crescimento celular que está associado a uma diminuição da actividade respiratória e a um aumento da actividade enzimática. Esta fase está compreendida entre os 35 e 55 dias após o pintor (Ribéreau-Gayon., 1986). Inerente a esta fase do desenvolvimento dos bagos, existem factores que influenciam a sua evolução, tais como: factores genéticos, climáticos, geográficos e as práticas culturais usadas (Andrade, 1995; Esteban, 2001; Jonnes, 2000; Perez-Magariño, 2002; González-Sanjosé, 1993)

## 2.1.1 – Evolução de Açúcares, Ácidos e pH

### 2.1.1.1 – Açúcares (°Brix)

É dos parâmetros mais importantes para a determinação do estado de evolução da maturação. Este confere o potencial em álcool e coincide com o início de síntese de composto como polifenóis, antocianinas e aromas (Magalhães, 2008).

No final da maturação, os bagos podem atingir valores superiores a 25 °Bx (°Brix) que correspondem a um potencial em álcool acima de 15%. É de salientar que a composição dos açúcares no bago tem como base a glicose e a frutose (hexoses), dando mais tarde origem ao álcool presente no vinho. Porém, ainda se encontram açúcares que não intervêm na fermentação alcoólica, em parte condensados constituídos por pentoses (Peynaud, 1989).

Durante a fase do pintor, o açúcar maioritariamente presente nos bagos é a glucose, todavia ao longo da maturação a relação glucose/frutose sofre um decréscimo para valores inferiores a 1, devido ao aumento da concentração da frutose (Cardoso, 2007).

A acumulação de açúcares no bago está directamente relacionada com a actividade fotossintética da planta, a qual depende de diversos factores, nomeadamente, factores genéticos, insolação, temperatura, solo, porta-enxerto, quantidade de água disponível no solo e técnicas culturais (Cardoso, 2007; Magalhães, 2008; Ribéreau-Gayon *et al.*, 1972).

### 2.1.1.2 – Acidez Total

Determinada a partir da neutralização dos ácidos, utilizando hidróxido de sódio, a acidez total é também conhecida como acidez titulável (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006).

Segundo Curvelo-Garcia (1988), a constituição ácida de um mosto/vinhos é um dos parâmetros mais importantes, pois proporciona condições de equilíbrio físico-químico nos processos evolutivos do meio. Os quatro principais ácidos que constituem o bago são: o ácido tartárico, o ácido málico, o ácido cítrico, e os ácidos fenólicos, sendo que os dois primeiros correspondem a 90% da acidez total (Magalhães, 2008).

Por norma, a acidez no mosto/vinho é dividida em duas categorias: acidez volátil e acidez fixa. Enquanto que a acidez fixa corresponde aos ácidos pouco voláteis, tartárico e málico, a acidez volátil reporta para os ácidos removidos através de destilação. O somatório destes dois parâmetros corresponde à acidez total.

De notar que a composição acídica do mosto/vinho tem como factores condicionantes a: geografia, o solo, o clima, a precipitação e as temperaturas durante o período de maturação da uva (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006). Todavia, estes autores referem que tanto os viticultores como os enólogos, independentemente do clima, têm alguma capacidade de controlo da acidez total através de operações na vinha durante o período de maturação e também no que se refere à data de vindima.

Durante a maturação dos bagos, a acidez total demonstra uma evolução decrescente, isto é, existe uma diminuição no teor de ácidos orgânicos mais propriamente do ácido málico e ácido tartárico. Esta situação deve-se ao facto de estes ácidos funcionarem como substrato para a respiração da planta. No caso de Verões mais rigoroso verifica-se um aumento do consumo dos ácidos devido ao aumento das temperaturas (Reynier, 1986).

A acidez total varia entre os 30 g/L, na fase herbácea, e os 2 g/L na fase final da maturação da uva (Magalhães, 2008).

### 2.1.1.3 – pH

De todos os parâmetros de acidez, o que mais importância revela ao viticultor e enólogo é a “acidez real”, também conhecido como concentração de iões  $H^+$  presentes ou pH. Este é um factor determinante para a produção dos vinhos, visto que influencia directamente a estabilidade microbiológica e físico-química (casses orgânicas e minerais), impedindo o desenvolvimento de condições para oxidações (enzimáticas ou químicas) e actividade microbiana (Curvelo-Garcia, 1988; Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006). É de referir que este



parâmetro tem ainda influência em todos os processos enológicos a serem realizados, como colagens, adições de sulfuroso, entre outros (Curvelo-Garcia, 1988).

Segundo Ribéreau-Gayon (2006), o pH do mosto tem como base a dissociação do equilíbrio dos vários ácidos do vinho, à temperatura e pressão fixas. Todavia, verifica-se a existência de três factores que influenciam o pH no mosto, sendo eles: quantidade de ácido presente, balanço entre ácido málico e ácido tartárico, e quantidade presente de potássio (Conde *et al.*, 2007).

Os valores do pH vão aumentando com a evolução da maturação, todavia existem factores que tem maior ou menor influencia nesta tendência como é o caso dos solos férteis, que ao longo da maturação tendem a manter os valores de pH baixos em comparação com solos mais delgados (Cardoso, 2007).

O pH exerce forte influência na cor dos vinhos (antocianinas). Como é referido por Singleton (1987), os valores de pH superiores a 3.9 tornam os vinhos susceptíveis a oxidações levando à perda da cor. Segundo Magalhães (2008) os valores obtidos para o pH na fase herbácea estão compreendidos entre 2.3 e os 2.9, podendo no final da maturação acabar com valores entre 3 e 4.

### 2.1.2 – Evolução das Antocianinas

As antocianinas são compostos fenólicos pertencentes ao grupo dos flavonóides, localizados principalmente na película do bago e também na polpa no caso das castas tintureiras (Alicante de Bouchet e Sousão) (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006; Magalhães, 2008). Estas apresentam-se em maior abundância nas suas formas glicosidadas de cianinas, malvidinas e delfinidinas (Corrales, 2009). A sua síntese tem início no pintor e vão-se acumulando ao longo da maturação dos bagos (Cholet, 2004; Perez-Magarino, 2004). A capacidade de acumulação de antocianinas está fortemente relacionada com as condições agro-ambientais, como a casta, o clima, o solo, a rega e as praticas culturais, contudo podem ocorrer diminuições da concentração deste pigmento antes da vindima e/ou durante a sobrematuração (Segade *et al.*, 2008).

Todavia, segundo Damé (1988), a acumulação de antocianinas tem inicio 2 a 3 semanas antes do início do pintor, antes de a coloração ser visível.

Quando é atingido o valor máximo de concentração de antocianinas na película do bago, denota-se uma diminuição da sua concentração, o que pode indicar o começo de pós-maturação e processo de senescência (Andrades, 1995).

A evolução da concentração antociânica pode ser caracterizada por três fases distintas (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006; Hrazdina *et al.*, 1984, Damé, 1988):

- 1º) Ligeiro aumento da concentração de antocianinas;
- 2º) Aumento evidente da concentração de antocianinas (fase de crescimento);
- 3º) Estabilização da concentração de antocianinas e de seguida um decréscimo até ao fim da maturação tecnológica.

Segundo Ribéreau-Gayon (2006) e Jackson (2008), a malvidina é a molécula dominante entre as antocianinas em todas as castas, tendo uma representação de 28% a 70%. As antocianinas presentes na natureza são: pelargonidina, cianidina, peonidina, delphinidina, petunidina e malvidina (Jordão, 1996).

De acordo com Jackson (2008), para a casta Colobel, a quantidade de antocianinas presente nos bagos pode atingir 9987 mg/kg, sendo que 95 a 98% se encontra nas películas e os restantes 2% no engaço. No que se refere às castas tintureiras 77% das antocianinas encontra-se na película e 22% na polpa (Flanzy *et al.*, 1972). Todavia, Teixeira *et al.*, (2013), obtiveram para a casta Cabernet Sauvignon valores entre 1084 e as 1830 mg/kg e para a Touriga Nacional, 2632 mg/kg.

Note-se que a extracção das antocianinas da película da uva para o vinho depende, não só, da sua concentração, como também da capacidade da película em libertá-las, sendo estes os factores que influenciam a concentração destes compostos no vinho (Fournand, 2006; Ortega - Regules, 2006).

## 2.2 – Instrumentos não-invasivos e não-destrutivos

Um factor básico para a melhoria da vinha e para a produção de vinho de qualidade, é a avaliação das características das uvas com impacto no produto final (Cozzolino *et al.*, 2007).

Segundo Tuccio *et al.*, (2011), são de considerar três tipos de maturação essenciais para a vindima: tecnológica, aromática e fenólica, sendo que existe a necessidade de análises químicas destrutivas (Downey *et al.*, 2007), análises espectrofotométricas e quimiométricas (Gishen *et al.*, 2005) e análises sensoriais (Le Moigne *et al.*, 2008)

Essa avaliação pode ser feita recorrendo ao uso de aparelhos caros, tais como: medidor fenólico Alcyone PM-03 e espectrofotómetro Agrospec NIR ou recorrendo a análises em laboratório. Todavia, são opções que consomem recursos e tempo; a vinha é analisada homogeneamente e tanto os aparelhos como as análises em laboratório têm associados custos excessivos.

Actualmente a indústria vitivinícola moderna necessita de informação rápida e útil, que possa ser usada para a avaliação da maturação dos bagos e identificação de zonas com melhor maturação (Gishen *et al.*, 2001; Kennedy 2002; Francis *et al.*, 2005).

É de verificar que nas últimas décadas, tem sido realizada extensa investigação no desenvolvimento de dispositivos não-destrutivos e não-invasivos, especialmente com base no infravermelho próximo (NIR – Near InfraRed) (Blanco *et al.*, 2002;). Segundo Cozzolino (2007), esta tecnologia economiza tempo e materiais, em comparação com os métodos analíticos convencionais, uma vez que possibilita:

- Tempos mínimos de análise;
- Análises multicomponentes em simultâneo;
- Necessidade mínima de preparação das amostras;
- Uma análise não-invasiva e não-destrutiva;
- Análises, de baixo custo (não utiliza reagentes);
- Por vezes, baixos limites de detecção;
- Impacto ambiental baixo, por pouca ou nenhuma necessidade de pré-tratamento da amostras e da não utilização de substâncias perigosas.

Porém, segundo Martins *et al.*, (2011), as principais dificuldades no processamento espectral da amostra biológica “in-vivo” são:

- Estabelecer o “Hardware set-up”;
- Eliminar erros sistemáticos de variáveis ambientais (por exemplo, luz solar, poeira, morfologia vegetal);
- Processamento do sinal para interpretação da variação do espectro e quantificação do metabolismo.

Também Cozzolino *et al.*, (2007), consideram a quantificação e interpretação, uma grande desvantagem, devido às características e complexidade do espectro de bandas que se sobrepõem fortemente.

Apesar das desvantagens apresentadas é de salientar os benefícios apresentados por estes dispositivos, tais como: melhoria da competitividade do viticultor, uma melhor gestão da vinha e controlos de maturação eficientes e rigorosos.

### 2.2.1 – Brimrose Lumiar 5030 “Le Vigneron”

Dispositivo criado pela empresa Brimrose Corporation of America, desenvolvido a partir do Brimrose Luminar 4030, um aparelho desenhado para estar colocado directamente nas linhas de produção tendo em vista a análise de produtos sólidos e líquidos.

O dispositivo Brimrose Lumiar 5030 tem a capacidade de estimar antocianinas, pH, Brix, ácido málico e acidez total, parâmetros importantes para a avaliação da qualidade das uvas (fig. 2).



**Figura 2 – Dispositivo Brimrose 5030 “Le Vigneron”.Fonte: Boletim informativo da Brimrose Corporation**

O sistema de feixes NIR é gerado com base em tecnologia Acoustic-Tunable-Optic-Filter (AOTF) (Burns *et al.*, 2001).

Esta tecnologia é constituída por um cristal que age como filtro de banda espectral electronicamente ajustável, ou seja, o comprimento de onda de luz é seleccionado em função da frequência de rádio que é transmitida para o cristal (Santos *et al.*, 2012).

A tecnologia NIR caracteriza-se pela interacção complexa da luz em comprimentos de onda específicos com electrões e nuvens de electrões de uma molécula. De uma forma geral quando a energia de um electrão coincide com a energia de um fóton, a ressonância criada entre as duas gera linhas espectrais. Por norma, estas interacções são observadas no espectro MIR (Infravermelho médio), mas é no infravermelho próximo e no visível que são verificadas as interacções moleculares fundamentais, apesar de se apresentarem pouco distintas e com magnitude diminuta. (Fadock, 2011)

A tabela 1 apresenta as principais características deste dispositivo ao nível do funcionamento.

**Tabela 1 – Principais características técnicas do dispositivo Brimrose 5030 “Le Vigneron”.**

<b>Características</b>	<b>Descrição</b>
<b>Espectros de onda</b>	600 - 1100nm, 850 - 1700 nm, 900 - 1800 nm, 110 - 2300nm
<b>Resolução espectral</b>	2 -10 nm
<b>Precisão do Comprimento de onda</b>	+/- 0.5 nm
<b>Rejeição à luz ambiente</b>	> 10 <sup>6</sup>
<b>Velocidade de amostragem</b>	16000 Comprimentos de onda/seg.
<b>Área de amostragem</b>	Ø6 mm
<b>Distância de amostragem</b>	40 mm
<b>Outputs</b>	Interface de PC via conexão Ethernet
<b>Software</b>	Software analítico com base no Windows, para aquisição de dados

Nota: Informação retirada de boletim informativo da marca

Um dos problemas dos dispositivos NIR é a necessidade de calibração a cada utilização. No entanto, isto não se verifica com o Brimrose Luminar 5030 “Le Vigneron”, uma vez que este vem calibrado de fábrica, sendo uma grande vantagem relativamente aos restantes aparelhos.

O Brimrose Luminar 5030 “Le Vigneron”, para além da avaliação dos bagos em campo, tem a capacidade de avaliar o mosto/vinho ao nível de: álcool, pH, acidez total, ácido cítrico, málico, láctico e antocianinas.

Na tabela 2 apresenta-se a robustez do Brimrose 5030 ao nível da estimativa dos vários parâmetros, em Sao Joaquin Valley com três castas tintas (Cabernet Sauvignon, Syrah e Merlot) e em Firenze com apenas uma casta (Sangiovese)

**Tabela 2 – Locais de teste do dispositivo Brimrose 5030 “Le Vigneron”, com os vários parâmetros analisados e respectivos coeficientes de determinação entre valores observados e estimados.**

<b>Local</b>	<b>Parâmetro</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>Referência</b>
<b>Sao Joaquin Valley (USA)</b>	Brix (°B)	0.85	Santos <i>et al.</i> , 2012
<b>Sao Joaquin Valley (USA)</b>	pH	0.74	Santos <i>et al.</i> , 2012
<b>Sao Joaquin Valley (USA)</b>	TA (g/L)	0.74	Santos <i>et al.</i> , 2012
<b>Sao Joaquin Valley (USA)</b>	Antocianinas (mg/g)	0.67	Santos <i>et al.</i> , 2012
<b>Firenze, Italy</b>	Brix (°B)	0.93	Barnaba, 2012
<b>Firenze, Italy</b>	pH	0.66	Barnaba, 2012
<b>Firenze, Italy</b>	TA (g/L)	0.55	Barnaba, 2012
<b>Firenze, Italy</b>	Antocianinas (mg/L)	0.76	Barnaba, 2012
<b>Firenze, Italy</b>	Polifenóis totais (mg/L)	0.69	Barnaba, 2012

Nota: R<sup>2</sup> – Coeficiente de determinação.

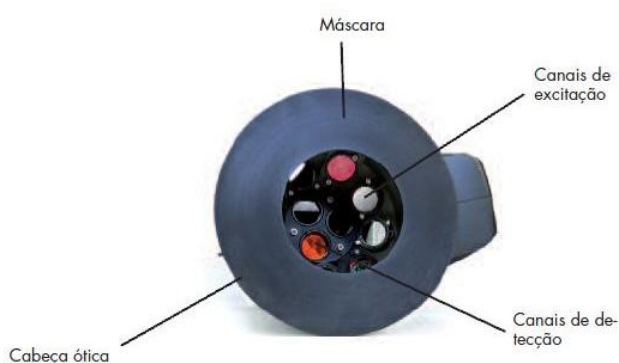
### 2.2.2 – Multiplex (Force-A)

A empresa Force-A, criou um sensor de fluorescência multi-paramétrico, o Multiplex. O dispositivo funciona a partir da emissão de luz de diodo (LED), tendo sido projectado para medições no campo em folhas, frutas e legumes (Ghozlen *et al.*, 2010) (fig. 3 e 4). Este sensor de mão, é basicamente um fluorómetro, fornecendo apenas medições de fluorescência.

A fluorescência caracteriza-se pela absorção de energia por parte do electrão, quando exposto a uma radiação do tipo ultravioleta, passando do seu estado fundamental para um estado excitado. Quando o electrão retorna ao seu estado fundamental, é libertada a energia em excesso através de uma emissão de radiação (emissão de um fóton de luz) (Albani, 2007; Lakowicz, 2009).



**Figura 3 – Dispositivo Multiplex. Fonte: Boletim informativo Multitplex® 3 Research Maio de 2011**



**Figura 4 – Imagem da cabeça de medição do Multiplex. Fonte: Boletim informativo Multitplex® 3 Research Maio de 2011**

Este dispositivo tem incorporado quatro fontes de luz LED: 373nm (ultravioleta, UV), 470 nm (azul), 516 nm (verde) e 635 nm (vermelho) e três detectores sincronizados com a finalidade de registar a fluorescência: amarelo, vermelho e vermelho-extremo (Baluja *et al.*, 2012; Ghozlen *et al.*, 2010).

A tabela 3 retrata todos os pormenores técnicos deste dispositivo.

**Tabela 3 – Principais características técnicas do dispositivo Multiplex 3.**

Características		Descrição
<b>Processo de Medição</b>		
	Distância	10 cm do material a ser medido
	Área de Medição	8 cm de diâmetro (4 ou 6 cm opcional) : 50 cm <sup>2</sup>
	Tempo de aquisição	1 Disparo (250 aquisições) < 1 s
	Capacidade de armazenamento	1 Milhão de medições multiparamétricas (512 Mo SD-card)
	Modos	Disparo ou modo contínuo
	Classificação dos dados	4 Níveis (arquivo, grupo, amostra e número da medição)
<b>Fonte de Luz</b>	LED (operação pulsada)	4 Canais de excitação: UV, Azul, Verde e Vermelho
<b>Detectores</b>	Fotodiodos de Silicóne	3 Canais de detecção: Amarelo (ou Azul), Verde e Vermelho
<b>Interface do usuário</b>	Tela touchscreen LCD 3.2"	Alarme sonoro
<b>Download dos dados</b>	Cartão SD/ Conexão USB para transferência de dados de modo contínuo	Organização dos dados compatíveis com qualquer software de processamento.
<b>Alimentação</b>		
	Bateria Recarregável Li-ion	
	Autonomia	10 Horas
	Tempo de Carga	3 Horas
<b>Peso Total</b>	Sem Bateria	2.5 kg
<b>Tamanho da cabeça óptica</b>		16 cm de diâmetro x 15 cm de altura
<b>Posicionamento</b>		
	GPS Interno	
	Precisão	> 1 m

Nota: Informação retirada de Multiplex® 3 Research - Edition 2 – Dez. 2010



O Multiplex tem a capacidade de estimar a acidez total, açúcares e antocianinas. A capacidade deste equipamento em fazer medições com rigor tem sido testada em diversos locais. A tabela 4 apresenta os resultados obtidos dos testes efectuados nas diferentes localizações.

**Tabela 4 – Locais de teste do dispositivo Multiplex, com os vários parâmetros analisados e respectivos coeficientes de determinação entre valores observados e estimados.**

Local	Parâmetro	R <sup>2</sup>	Referência
<b>Epernay, Champagne</b>	Antocianinas	0.88	Ghozlen <i>et al.</i> , 2010
<b>Epernay, Champagne</b>	Brix	0.85	Ghozlen <i>et al.</i> , 2010
<b>Epernay, Champagne</b>	Acidez total	0.85	Ghozlen <i>et al.</i> , 2010
<b>Epernay, Champagne</b>	Brix	Entre 0.80 e 0.95 (castas tintas)	Cerovic <i>et al.</i> , 2008
<b>Epernay, Champagne</b>	Brix	Entre 0.05 e 0.35 (Casta Branca)	Cerovic <i>et al.</i> , 2008
<b>Epernay, Champagne</b>	Antocianinas	0.96	Cerovic <i>et al.</i> , 2008
<b>Livorno, Italia</b>	Antocianinas	0.856	Tuccio <i>et al.</i> , 2011
<b>Adelaide, Australia</b>	Antocianinas	>0.9	Bramley <i>et al.</i> , 2011

Nota: R<sup>2</sup> – Coeficiente de determinação.

### 2.2.3 – Spectron (Pellenc)

A empresa PELLENC SA em parceria com equipas do Cemagref (Centro Nacional de Máquinas Agrícolas, Engenharia Agrícola, e de Águas e Floresta) desenvolveu um dispositivo portátil, não-invasivo e não-destrutivo para monitorização de determinados parâmetros das uvas (fig. 5). Este aparelho baseia-se na espectroscopia na região do Vis-NIR (Infravermelho próximo no Visível) entre os 400 e os 1100 nm (Geraudie *et al.*, 2009).



**Figura 5 – Dispositivo SPECTRON da PELLENC. Fonte: Catálogo SPECTRON PELLENC viti 2010**

O princípio de funcionamento deste dispositivo é a espectroscopia de Vis-NIR, que está inserida na espectroscopia vibracional, utilizando a luz na faixa do visível, do ultravioleta (UV) próximo e do infravermelho próximo (Geraudie *et al.*, 2010). Isto é, a amostra é exposta a um determinado comprimento de onda na região do UV, que após o processo de difusão e absorção é reflectida. De modo a estimar a concentração das substâncias em solução que absorvem a radiação é utilizada a Lei de Beer-Lambert (Geraudie *et al.*, 2010).

A partir desta lei e sabendo que cada composto químico apresenta picos de absorção centrados num determinado comprimento de onda, é possível calcular a concentração de um composto a partir da absorvância medida (Geraudie *et al.*, 2010).

O SPECTRON vem equipado com GPS, filtros, fotodiodos, um sensor de grande superfície e fontes de luz fortes com o intuito de criar uma barreira à entrada de luz (Geraudie *et al.*, 2010).

O dispositivo SPECTRON tem capacidade para estimar os teores em açúcares (°Brix), acidez total, antocianinas e água existente no bago, em condições de campo sem a necessidade de remoção das amostras (Geraudie *et al.*, 2009; Geraudie, 2009; Geraudie *et al.*, 2010).

Foram efectuados testes com o dispositivo SPECTRON em dois locais distintos, Austrália e França, com várias castas (Shiraz, Cabernet Sauvignon, Pinot Noir, Pinot Meuniere Chardonnay), obtendo os seguintes resultados (Geraudie *et al.*, 2010):

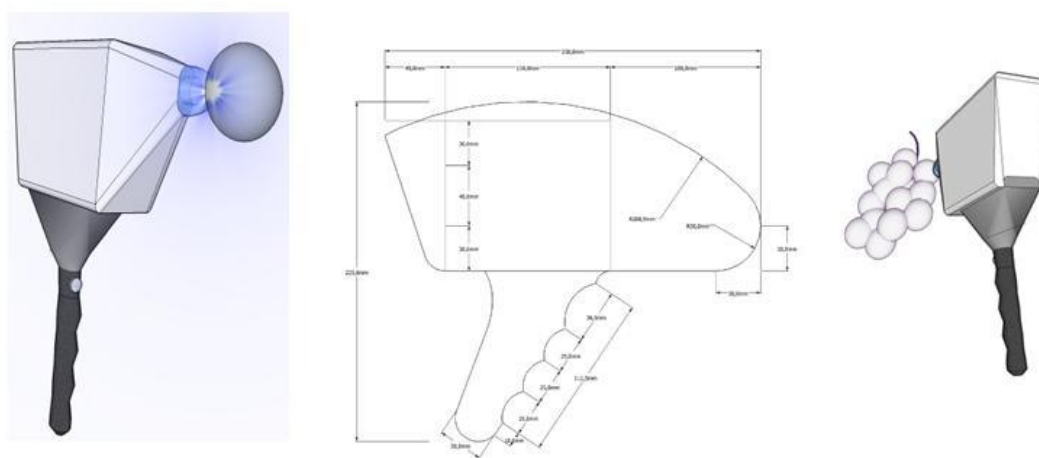
**Tabela 5 – Locais de teste do dispositivo SPECTRON, com os vários parâmetros analisados e respectivos coeficientes de determinação entre valores observados e estimados.**

<b>Local</b>	<b>Parâmetro</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>Austrália</b>	Brix (tintas)	Entre 0.90 e 0.95
<b>França</b>	Brix (tintas)	Entre 0.83 e 0.88
<b>Austrália</b>	Brix (brancas)	0.78
<b>França</b>	Brix (brancas)	0.83
<b>França</b>	Acidez total	0.866
<b>França</b>	Antocianinas	0.829
<b>França</b>	Água no bago	0.795

Nota: R<sup>2</sup> – Coeficiente de determinação.

### 2.2.4 – VinePAT

Numa parceria entre a Universidade do Minho, Universidade Católica Portuguesa e o Laboratório Nacional de Energia e Geologia tem sido desenvolvido o VinePAT (fig. 6). Este dispositivo de gestão da vinha com base na tecnologia analítica de processos (PAT - Process Analytical Technologies), tem por objectivo proporcionar ao viticultor e ao enólogo, imagens dos metabolitos das vinhas, usando técnicas de espectrofotometria do ultravioleta no visível e do curto comprimento de onda no infravermelho próximo (UV-VIS-SWNIR – Ultra-Violet, Visível and Short-Wavelength Near-InfaRed) (Martins *et al.*, 2010).



O dispositivo VinePAT é caracterizado pelos seguintes componentes (Martins *et al.*, 2010):

- Imagem Geo-referenciada;
- Modelos de controlo de cartas;
- Modelos de calibração de metabolitos;
- Equipamento hiper-espectral de aquisição “in vivo” e modelos para processamento de sinal;
- Sistema Cerebrum e Imagiologia metabólica;
- Sistema computacional VinePAT.

O espectroscópio do VinePAT é constituído por um espectrómetro de UV-VIS-SWNIR, um reflector VIS-SWNIR, uma fonte de luz tungsténio e um software (Spectrasuite) para obtenção dos dados. Este dispositivo decompõe a informação obtida de modo a quantificar e a qualificar a composição química das uvas, ao nível da glucose, frutose, ácido tartárico, ácido málico, carotenóides, feofitinas e facção combinada de linalol.

Na tabela 6 apresentam-se dados relativos às validações efectuadas com o dispositivo para os vários parâmetros nas castas Touriga Nacional, Touriga Franca, Tinta Roriz (Aragonês) e Syrah.

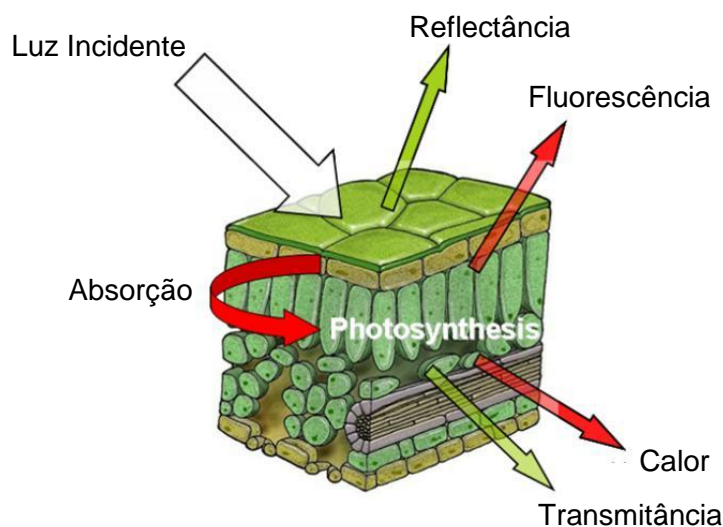
**Tabela 6 – Resultados dos testes do dispositivo VinePAT e respectivos coeficientes de determinação entre valores observados e estimados.**

<b>Parâmetros</b>	<b>R<sup>2</sup> (Pearson)</b>
<b>Glucose (g/l)</b>	0.9995
<b>Frutose (g/l)</b>	0.9995
<b>Ácido Tartárico (g/l)</b>	0.9953
<b>Ácido Málico (g/l)</b>	0.9994
<b>Luteína (ug/kg)</b>	0.9785
<b>Feofitina A (ug/kg)</b>	0.9682
<b>Feofitina B (ug/kg)</b>	0.9756
<b>Neoxantina (ug/kg)</b>	0.9871
<b>Zeoxantina (ug/kg)</b>	0.9561

Nota: R<sup>2</sup> – Coeficiente de determinação; Fonte: Martins *et al.*, (2012)

## 2.3 – WinePen (SpectraPen)

No âmbito de projecto europeu PREMIVM, foi desenvolvido um instrumento, designado WinePen, que tem como princípio de funcionamento a conjugação da reflectância com a fluorescência (fig. 7).



**Figura 7 – Distribuição da energia numa folha exposta à luz. Adaptado de Papageorgiou *et al.*, 2004**

Segundo Pimenta (2010), a reflectância (340 – 800 nm) é o espectro de entrada de irradiância que não tenha sido absorvido, ou seja, é a quantidade de luz reflectida ao incidir num determinado material. Esta pode ser descrita a partir da seguinte equação:

$$R = F_r / F_T \text{ (Eq.1)}$$

Sendo que,  $F_r$  representa o fluxo de radiação reflectida por um material e o  $F_T$  a radiação incidente no material.

Relativamente à fluorescência (340 – 800 nm), esta define-se como sendo a luz re-emitada por uma molécula específica (fluoróforo) que após a absorção de um quantum de luz com comprimento de onda específico, entre num estado excitado. A passagem para o seu estado fundamental leva a que o excesso de energia seja libertado na forma de fluorescência.

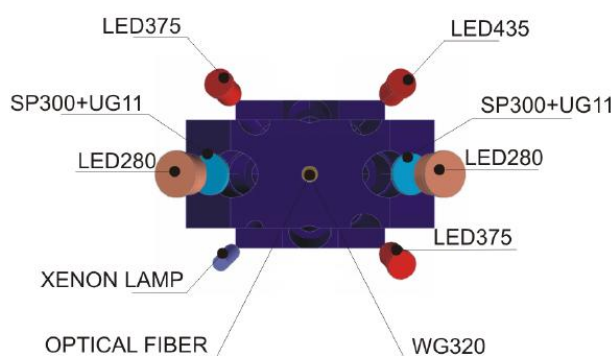
O dispositivo WinePen, foi desenvolvido com os seguintes componentes (fig. 8):

- 1) GPS – para determinar o posicionamento do bago avaliado com uma precisão >10 m;
- 2) Ecrã Táctil – ecrã táctil de 4,3”, com uma resolução de 480x272;
- 3) Armazenamento de Dados – memória com capacidade de armazenamento com 2 milhões de dados multi-paramétricos e uma interface USB para a transferência de dados;
- 4) Bateria – bateria Li-ion, com a capacidade de autonomia de 12 horas;
- 5) Design – Compacto e robusto, com a capacidade de resistência à água e poeiras.



**Figura 8 – Dispositivo WinePen e acessórios necessários ao seu funcionamento: 1 – GPS Evermore GT 800bt; 2 – Dispositivo WinePen; 3 Cabos de transferência de dados da WinePen e do GPS; 4 – Módulos de calibração da WinePen; 5 – Pen com programa para transferência de dados.**

Em termos técnicos, a cabeça de leitura da WinePen é constituída por três diferentes LEDs para o sinal de fluorescência: 280 nm, 375 nm e 435nm, e um sinal de reflexão gerado por uma lâmpada de xenon (fig. 9). O equipamento de detecção da fluorescência e de reflectância do dispositivo é um espectrómetro de marca Hamamatsu C11009MA.



**Figura 9 – Disposição dos vários componentes da cabeça de leitura do sensor WinePen.**

A leitura da WinePen ao bago, compreende a projecção de três feixes de luzes com diferentes comprimentos de onda, em que apenas o primeiro e o último são visíveis (fig. 10).



**Figura 10 – Sequência dos 3 feixes produzidos pela WinePen para avaliação do bago.**

O dispositivo GPS, para a determinação das coordenadas em cada avaliação é um Evermore GT 800bt com uma autonomia, de 15 horas, apresenta um peso de 60g, uma margem de erro no posicionamento de 15 m e uma capacidade de armazenamento de 120.000 posições (fig. 8).

Após as leituras em campo com o dispositivo, os dados recolhidos são descarregados da WinePen com a ajuda de um programa (firmware). Para o efeito é necessário ligar o dispositivo e o GPS ao computador para que o firmware cruze a informação do GPS. Os dados retirados são depois enviados para uma aplicação web, onde podem ser consultados os valores obtidos para cada parâmetro, permitindo a visualização em mapa de modo a verificar o estado maturação de toda a parcela. Esta forma de visualização dos dados possibilita realizar uma vindima selectiva na parcela, de modo a separar as zonas de melhor qualidade, das zonas de qualidade inferior.

Neste projecto europeu, PREMIVM, estão incluídos vários parceiros que contribuíram para o desenvolvimento da WinePen e dos modelos para estimarem os parâmetros ao longo da maturação das uvas. Para cada parâmetro (Brix, Acidez total e Antocianinas) foram desenvolvidos num total 210 modelos (tab. 7).

**Tabela 7 – Número de modelos desenvolvidos pelos parceiros do projecto PREMIVM para cada parâmetro a ser avaliado pelo sensor WinePen.**

<b>Parâmetros</b>	<b>Nº de modelos</b>
<b>Brix (°Bx)</b>	120
<b>Acidez Total (g ác. Tart./L)</b>	40
<b>Antocianinas (mg malvidina eq./kg)</b>	50



Os modelos para cada parâmetro foram desenvolvidos, tendo em conta a correlação entre um determinado comprimento de onda (excitação e emissão) e o parâmetro a ser estimado. Desta forma, ao longo do projecto PREMIVM, foram analisados bagos com a WinePen e posteriormente analisados analiticamente. Em seguida foram criadas equações que convertiam o valor de espectrofotometria em valores de Brix, Acidez total e Antocianinas.

Em suma, os instrumentos referidos apresentam características diversas ao nível do princípio de funcionamento, comprimentos de onda usados e valor comercial, tal como se resume na tabela 8. De referir ainda que estes instrumentos não quantificam os compostos (Brix, Acidez total, Antocianinas), isto é, estimam de uma forma indirecta a quantidade de composto existente nos bagos.

**Tabela 8 – Resumo dos dispositivos referidos anteriormente com os respectivos princípios de funcionamento, intervalo de comprimento de onda utilizados para avaliação dos componentes das uvas e respectivo valor comercial.**

<b>Dispositivo</b>	<b>Princípio de Funcionamento</b>	<b>Intervalo de comprimento de onda</b>	<b>Aparelho no mercado</b>	<b>Valor Comercial</b>
<b>Brimrose 5030 “Le Vigneron”</b>	NIR	110 -2300 nm	SIM	25.433.5 € - 36.333.5 €
<b>Spectron (Pellenc)</b>	VIS - NIR	400 - 1100nm	Não	8.500 €
<b>Multiplex 3</b>	Fluorescência	373nm (ultravioleta, UV), 470 nm (azul), 516 nm (verde) e 635 nm (vermelho)	Não	20.000 € (Preço médio)
<b>VinePAT</b>	UV-VIS-SWNIR	200 a 1100 nm e 360 nm a 2000 nm	Não	-
<b>Premium WinePen</b>	Fluorescência e Reflectância	340 - 800 nm	Não	2.500€ - 3.500 €

Nota: O valor comercial dos dispositivos pode sofrer alterações dependendo de extras das máquinas.

### 3 – Material e Métodos

#### 3.1 – Localização das Vinhas

A validação do dispositivo WinePen, decorreu em duas vinhas, uma de castas brancas e outra de tintas localizadas na Tapada da Ajuda, Instituto Superior de Agronomia, em Lisboa

A colecção de castas brancas é uma vinha com 1,7 ha, plantada no ano de 2006, com uma orientação Norte – Sul (fig. 11). Foram plantadas nesta vinha, sete castas (Arinto, Encruzado, Viosinho, Moscatel Galego, Moscatel de Setúbal, Macabeu e Alvarinho), enxertadas no 1103P, com um espaçamento

de 1.0 m na linha e 2.5 m na entrelinha, correspondendo a uma densidade de plantação de 4000 plantas/ha. A vinha está

conduzida em monopiano vertical ascendente, podado em cordão *Royat* unilateral, com dois pares de arames móveis para orientação da vegetação.

A segunda vinha usada para esta validação foi a colecção de castas tintas com uma área de 1 ha, plantada em 1997 e com uma orientação das linhas Norte-Sul (fig. 12). Foram plantadas quatro castas (Syrah, Touriga Nacional, Trincadeira e Cabernet Sauvignon), com um porta-enxerto 140 Ru, em três diferentes sistemas de condução: LYS (3 planos de



**Figura 11 – Vinha de colecção de castas brancas da Tapada da Ajuda, Instituto Superior de Agronomia, Lisboa.**



**Figura 12 – Vinha de colecção de castas tintas da Tapada da Ajuda, Instituto Superior de Agronomia, Lisboa.**

vegetação, 1 vertical ascendente e 2 retombantes); Lira (2 planos de vegetação inclinados alternadamente) e monopiano vertical ascendente. Nos sistemas de condução LYS e Lira, o espaçamento na linha é de 1.0 m e na entrelinha de 3.0 m, enquanto no monopiano as videiras tem 1.2 m de espaçamento na linha e 2.5 na entrelinha (3333 plantas/ha).

### 3.2 – Caracterização Edafoclimática

Na Tapada da Ajuda os valores médios anuais de precipitação são da ordem dos 674mm, com máximos mensais a registarem-se durante os meses de Inverno (cerca de 113mm) e mínimos, nos meses de Verão (cerca de 5,5mm). Segundo a caracterização de Thornthwaite, o clima da Tapada da Ajuda é mesotérmico, com nula ou pequena eficácia térmica no Verão ( $C_1B'_2S_2a'$ ), clima moderado de chuva no Inverno e défice no Verão, com uma temperatura média anual de 16,4°C e uma insolação média anual de 2 512,4 horas.

Segundo a classificação de Carvalho Cardoso, (1965), o solo da Tapada é franco argiloso, caracterizado como um barro castanho-avermelhado não calcário de basalto. Possui um perfil do tipo Ap (B) C, apresentando um teor elevado em colóides de montemorilonite, o que lhe proporciona elevada plasticidade quando húmido e rijeza enquanto seco, podendo haver fendilhamento quando o teor de humidade é muito baixo. A expansibilidade é elevada, assim como a capacidade de campo. Tem uma alta capacidade utilizável nos primeiros 50 cm. A sua permeabilidade é rápida a moderada (Sarmiento, 1969).

### 3.3 – Metodologia

Antes de iniciar a avaliação dos bagos com a WinePen, é necessário proceder-se à sua calibração. Esta é feita com três módulos com diferentes cores, que representam três diferentes comprimentos de onda (fig. 13). Na mesma altura é necessário ligar o GPS, de modo, a obter as coordenadas para cada bago avaliado pelo dispositivo.



**Figura 13 – WinePen com os respectivos módulos de calibração para os diferentes comprimentos de onda emitidos pelo sensor.**

As amostras foram colhidas com uma periodicidade semanal ao longo de todo o período de maturação das uvas (Julho a Setembro). A metodologia aplicada para a execução das leituras foi a mesma em ambas as vinhas.

A amostragem foi realizada de forma aleatória, em diversas posições do bago dentro do cacho e utilizando cachos com diferentes posições na sebe. Em cada casta foram avaliados 25 bagos, que foram posteriormente colhidos e inseridos em sacos de plástico devidamente identificados (fig. 14). Estes bagos foram levados para o laboratório onde se procedeu posteriormente à sua análise analítica.



**Figura 14 – Avaliação da maturação na casta Arinto, na Tapada da Ajuda, com a WinePen.**

De modo a estudar o efeito da luz sobre as medições, os mesmos bagos foram novamente avaliados em condições laboratoriais. Dado que, para fins analíticos, foram necessário 100 bagos por cada amostra, colheram-se mais três bagos nas imediações do bago onde se efectuou a leitura com a WinePen.

No laboratório foram determinados os parâmetros analíticos, Brix, pH e Acidez Total para as castas brancas e Brix, pH, Acidez Total e Antocianinas para as castas tintas. As amostras das castas brancas e tintas foram recolhidas em diferentes dias da semana (tab. 9).

**Tabela 9 – Datas de recolha de amostras para as castas brancas e tintas durante o período de maturação de 2013 e respectivo número de amostras.**

<b>Castas</b>			
<b>Brancas</b>		<b>Tintas</b>	
<b>Data</b>	<b>Nº Amostras</b>	<b>Data</b>	<b>Nº Amostras</b>
25-Julho	7	-	
30-Julho	7	01-Agosto	8
05-Agosto	7	08-Agosto	8
12-Agosto	7	14-Agosto	8
19-Agosto	7	22-Agosto	8
26-Agosto	7	29-Agosto	8
02-Setembro	7	05-Setembro	8
09-Setembro	7	12-Setembro	8
16-Setembro	7	-	
<b>Total</b>	<b>63</b>	<b>Total</b>	<b>56</b>

Foi ainda executado um teste do GPS, que consistiu em verificar a precisão do GPS relativamente ao ponto onde se executa a leitura com a WinePen. Para este teste foram

utilizadas 2 linhas que distam entre si 25m. Em cada linha foram feitas 8 medições sendo que, entre cada medição foi deixada uma distância de 15 m, perfazendo um total de 16 medições.

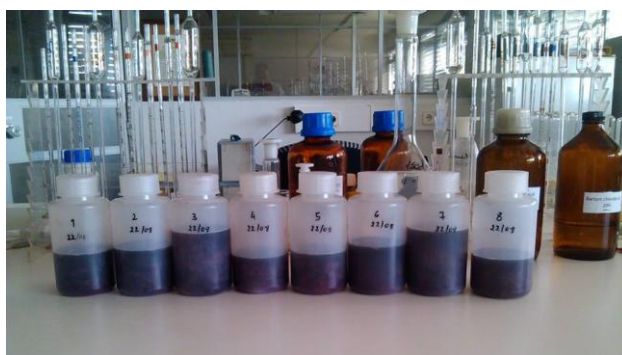
O número total de amostras recolhidas durante a fase de maturação nas castas brancas foi de 6300 bagos e nas castas tintas 5600 bagos.

### 3.3.1 – Método de Extracção

Como a validação da WinePen está inserida no projecto PREMIVM, foi necessário ter em conta a metodologia de extracção usada para o desenvolvimento da WinePen. Desta forma, os parceiros do projecto contemplaram uma comunicação pessoal de Kumšta, da Academia de Ciência da República Checa, como método de extracção a ser aplicado para a determinação futura das antocianinas.

A comunicação pessoal de Kumšta, como método de extracção, resulta nos seguintes passos:

- 1º - Pesou-se a amostra de bagos recolhida em campo e determinou-se o volume de mosto produzido;
- 2º - Juntou-se o mosto com os bagos esmagados e adicionou-se uma solução, que continha 90% de metanol e 1 mM de metabissulfito de potássio numa relação 1:1 (1g de uvas para 1ml de solução);
- 3º - Guardou-se o preparado em local escuro e à temperatura ambiente, durante 15 dias;
- 4º - Ao final desses 15 dias, foi separada a parte solida da parte líquida e a parte líquida foi centrifugada a 15000 rpm durante 10 minutos (fig. 15);
- 5º - Após a centrifugação da parte líquida o sobrenadante resultante foi filtrado com um filtro de 0.45 µm Millipore, sendo depois analisado.



**Figura 15 – Amostras de 22/08/2013 das castas tintas, após duas semanas de extracção para posterior determinação das antocianinas.**

### 3.3.2 – Determinação dos Açúcares (Brix)

Para a determinação dos açúcares (°Brix), foi utilizado um refractómetro digital com compensação automática de temperatura (fig. 16). Este método é o recomendado pelo OIV (Organização Internacional da Vinha e do Vinho) para a determinação deste parâmetro.



**Figura 16 – Refractómetro usado para a determinação dos açúcares (Brix).**

### 3.3.3 – Determinação da Acidez total

Para obter resultados relativamente à acidez total, foi usado o método do OIV (OIV, 2009). Este método tem como princípio a neutralização dos ácidos através de uma solução alcalina (hidróxido de sódio a 0,1N) que na presença do indicador azul de bromotimol, atinge o ponto de viragem da titulação quando a solução apresenta a cor azul-esverdeado (Curvelo-Garcia, 1988).

### 3.3.4 – Determinação do pH

O pH foi determinado usando um potenciómetro, segundo o método usual do OIV (OIV, 2011) e calibrado antes de cada utilização segundo as normas do fabricante. Este método baseia-se na diferença de potencial entre os dois eléctrodos imersos no meio em análise. Um dos eléctrodos (o de referencia) mantém o potencial constante e conhecido, enquanto o outro (eléctrodo de medida) faz a leitura do potencial determinado pelo pH do meio.

### 3.3.5 – Determinação das Antocianinas

Para a determinação deste parâmetro recorreu-se ao método de Ribéreau-Gayon e Stonestreet (1965), usando a solução obtida do método de extracção anteriormente referido.

A determinação do teor de antocianinas tem como princípio a diferença entre a absorvência a 520 nm de um tubo descolorado pela acção do bissulfito de sódio, de forma a acidificar o meio e deslocar o catião flavílio (sem a acidificação haveria outras formas de antocianinas que não absorveriam a 520 nm), e de um tubo não descolorado.

Com a espectrofotometria resultaram duas leituras a 520 nm, uma com e outra sem metabissulfito de sódio (fig. 17). De seguida o teor total de antocianinas é determinado a partir da diferença entre as duas absorvências, através de uma curva padrão.



**Figura 17 – Espectrofotómetro de bancada para determinação das antocianinas.**

### 3.3.6 – Análise Estatística

Os dados obtidos pela WinePen, foram agrupados numa base de dados por casta, e analisados utilizando o program Statistix 9. A relação entre os dados analíticos (observados) e a média das 25 leituras correspondentes à WinePen, foram determinadas usando uma análise de regressão.

A qualidade de ajuste dos modelos aos dados observados, foi determinada com o auxílio das seguintes medidas de desvio: Coeficiente de determinação ( $R^2$ ), o Erro Médio Absoluto (MAE – Mean Absolute Error), o Erro Quadrático Médio (RMSE – Root Mean Square Error), o Coeficiente de Eficiência do Modelo (ME – Model Efficiency Coefficient) e o Erro Percentual Absoluto Médio (% MAE – Mean Absolute Percentage Error).

Para determinar o modelo que apresenta melhor ajustamento com as análises físico-químicas, foi somado o MAE e RMSE e depois dividiu-se pelo  $R^2$ . Deste modo, sabe-se que o melhor modelo é o que obtém o valor mais baixo, isto é, mais próximo de zero (0), pois demonstra que os pontos obtidos apresentam uma curta distância relativamente à recta de ajustamento.

Com objectivo de verificar os diferentes comportamentos dos modelos, a análise estatística foi efectuada sobre os resultados obtidos por casta e no conjunto das castas.



## 4 – Resultados e Discussão

### 4.1 – Resultados Físico-químicos – Evolução da Maturação

#### 4.1.1 – Açúcares (°Brix)

Os açúcares, expresso em °Brix, é um dos parâmetros de avaliação da qualidade dos bagos, devido à relação directa com a quantidade em álcool provável. Este parâmetro foi determinado por refractometria, do teor em sólidos solúveis totais (Jackson *et al.*, 1993).

Durante o período em estudo, observou-se o aumento gradual da concentração dos açúcares, quer para as castas tintas como para as castas brancas (Fig. 18).

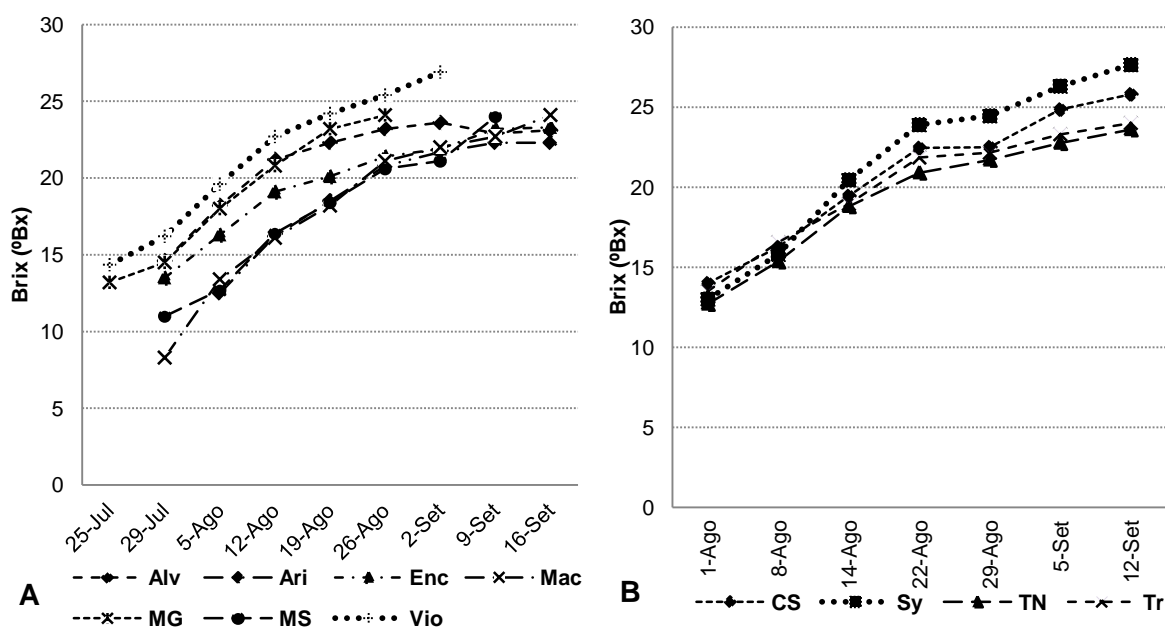


Figura 18 – Evolução dos açúcares ao longo do período de maturação. A – Castas Brancas (Alv – Alvarinho; Ari – Arinto; Enc – Encruzado; Mac – Macabeu; MG – Moscatel Galego; MS – Moscatel de Setúbal; Vio – Viosinho; B – Castas Tintas (CS – Cabernet Sauvignon; Sy – Syrah; TN – Touriga Nacional; Tr – Trincadeira).

Relativamente às castas brancas é de salientar a precocidade das castas Moscatel Galego e Viosinho, que obtêm valores de açúcares elevados (25°Brix) mais cedo que as restantes castas. Contrariamente, a casta Arinto denota os valores de açúcares mais baixos (22.3°Brix), sendo considerada uma casta tardia nas condições da tapada da ajuda. No período final da maturação é observada uma estagnação da acumulação dos açúcares nos bagos.

Nas castas tintas a acumulação de açúcares começou mais tarde, em comparação com as castas brancas, como seria espectável. No gráfico da figura 18 B pode-se observar uma

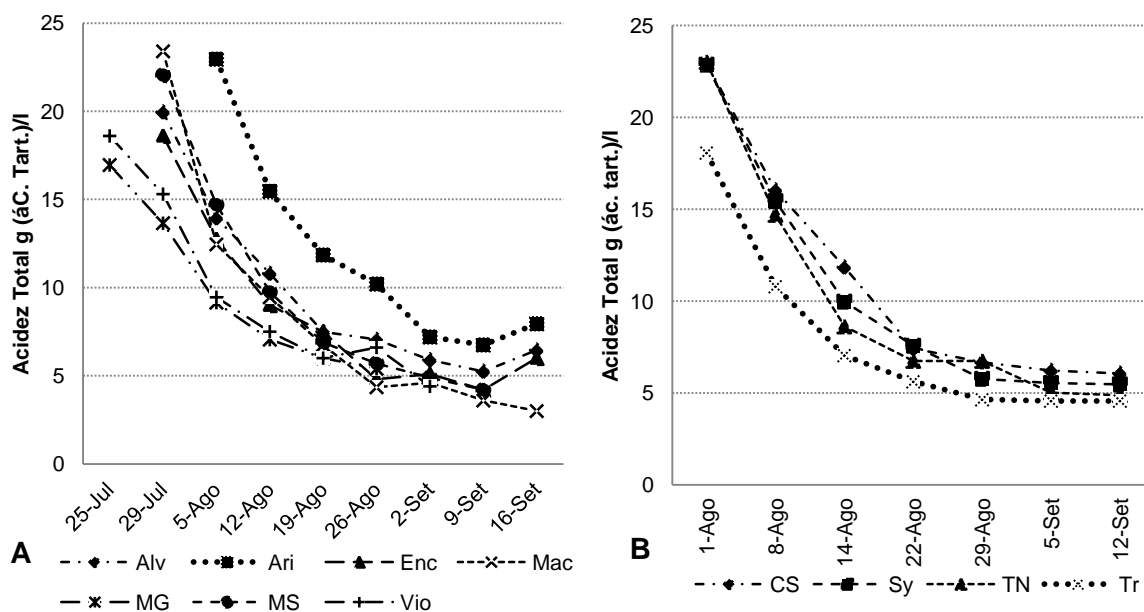


interrupção na acumulação dos açúcares em todas as castas tintas entre período de 22 a 29 de Agosto. Embora os valores dos açúcares, para as castas tintas, no dia 1 de Agosto se apresentem muito próximos (entre 13 e os 14ºBrix), no final da maturação o mesmo não se verifica, sendo as castas Syrah e Cabernet Sauvignon, que observam os valores mais elevados.

A evolução dos açúcares apresentou-se de acordo com o que foi descrito no subcapítulo 2.1.1.1. sobre a evolução dos principais compostos da uva da revisão bibliográfica deste trabalho.

#### 4.1.2 – Acidez Total e pH

O parâmetro acidez total expresso em g ác. tart./l, como seria de esperar, verificou uma evolução inversa à dos açúcares, sofrendo progressivamente uma diminuição da sua concentração ao longo do período de maturação (Fig. 19).



**Figura 19 – Gráfico com a evolução da Acidez total ao longo do período de maturação. A – Castas Brancas (Alv – Alvarinho; Ari – Arinto; Enc – Encruzado; Mac – Macabeu; MG – Moscatel Galego; MS – Moscatel de Setúbal; Vio - Viosinho; B – Castas Tintas (CS – Cabernet Sauvignon; Sy – Syrah; TN – Touriga Nacional; Tr – Trincadeira).**

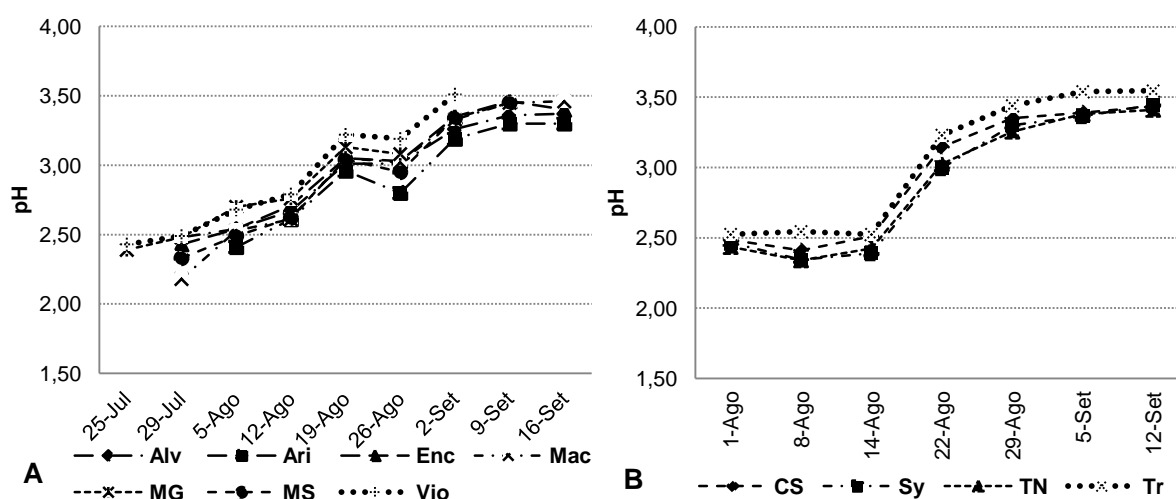
Na evolução da acidez total pode ser observado que as castas Moscatel Galego e Viosinho apresentam valores mais baixos em comparação com as restantes castas, denotando uma vez mais a precocidade destas duas castas nas condições da tapada da ajuda. A casta Arinto foi a que apresentou uma evolução mais lenta e tardia à semelhança do que aconteceu no parâmetro açúcares.

De salientar que no final da evolução todas as castas à excepção do macabeu apresentam um ligeiro aumento da acidez total podendo evidenciar uma sobre maturação das castas brancas.

Nas catas tintas è de salientar a evolução da acidez total na casta Trincadeira, que apresenta ao longo de todo o período os valores mais baixos, com maior evidencia até ao dia 14 de agosto.

A evolução da acidez total está de acordo com o que foi descrito no subcapítulo 2.1.1.2 da revisão bibliográfica deste trabalho sobre a evolução dos principais compostos da uva.

Relativamente ao pH verificou-se, como seria expectável, uma evolução inversa à da acidez total. Durante o período em causa, este sofreu um aumento como pode ser verificado na figura 20.



**Figura 20 – Gráficos com a evolução do pH ao longo do período de maturação. A – Castas Brancas (Alv – Alvarinho; Ari – Arinto; Enc – Encruzado; Mac – Macabeu; MG – Moscatel Galego; MS – Moscatel de Setúbal; Vio - Viosinho; B – Castas Tintas (CS – Cabernet Sauvignon; Sy – Syrah; TN – Touriga Nacional; Tr – Trincadeira).**

Nas castas brancas a evolução do pH foi progressiva ao longo de todo o período de maturação à excepção do período entre 19 e 26 de Agosto, onde pode ser observada uma interrupção.

A evolução do parâmetro pH para as castas tintas, observa um aumento exponencial entre o período de 14 a 22 de agosto, situação que não se verificou nas castas brancas. De realçar, que para o parâmetro pH, não foi evidente a interrupção da maturação no período entre 22 e 29 de Agosto, como se verificou nos parâmetros açúcares e acidez total.

#### 4.1.3 – Antocianinas

As antocianinas, expressa em mg mal. eq./kg, verificaram um aumento ao longo de todo o período de maturação (fig. 21). Todavia não foi possível verificar o declínio acentuado das antocianinas como referido no subcapítulo 2.1.2 da evolução dos principais compostos da uva sobre as antocianinas, uma vez que se vindimou antes de se ter dado início esse declínio.

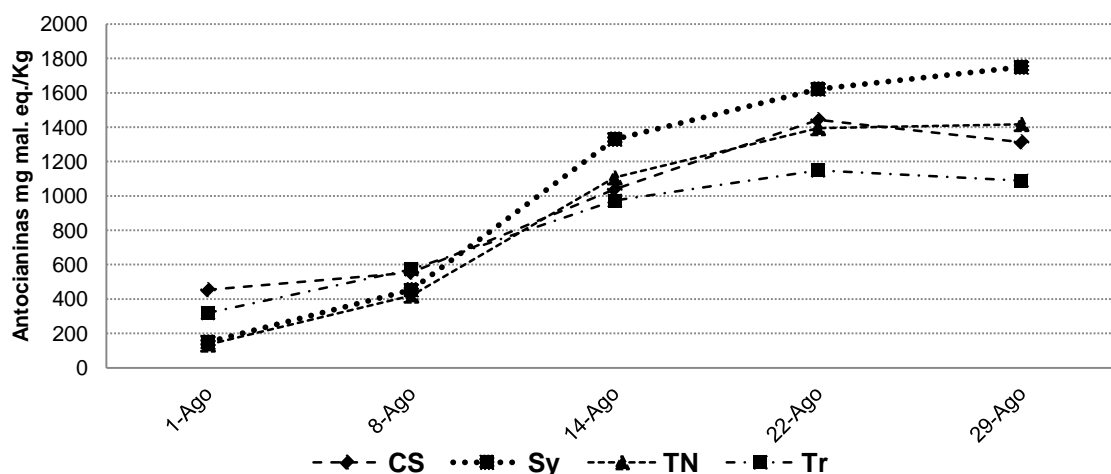


Figura 21 – Evolução das antocianinas (mg malvídina equivalente/kg) durante todo o período de maturação; CS – Cabernet Sauvignon; Sy – Syrah; TN – Touriga Nacional; Tr - Trincadeira

Durante o período em análise, pode ser verificado uma constante evolução do parâmetro antocianinas. Observa-se que nestas condições a casta syrah foi a que apresentou os valores mais elevados para as antocianinas, obtendo um valor máximo, à vindima, próximo das 1800 mg mal. eq./kg. Todavia a casta Trincadeira foi a que observou os valores mais baixos (1089.3 mg mal. Eq./kg).

## 4.2 – Análise comparativa dos modelos da WinePen

### 4.2.1 – Açúcares (Brix)

Como referido anteriormente, os bagos foram analisados pela WinePen em dois ambientes diferentes: em campo e em laboratório. Dos 120 modelos disponíveis para o parâmetro açúcares ( $^{\circ}\text{Brix}$ ) (vide tabela 7), foram analisados e seleccionados os que obtiveram as cinco melhores pontuações, com base na metodologia referida no subcapítulo 3.3.6 do Material e Métodos, para as castas tintas e brancas nas diferentes condições de leitura.

Os modelos para o parâmetro açúcares ( $^{\circ}\text{Brix}$ ) apresentam uma relação entre os valores estimados e observados, elevada e significativa. Uma observação visual demonstra a excelente relação em ambas as variedades (brancas e tintas) para as diferentes condições de medição (fig. 22)

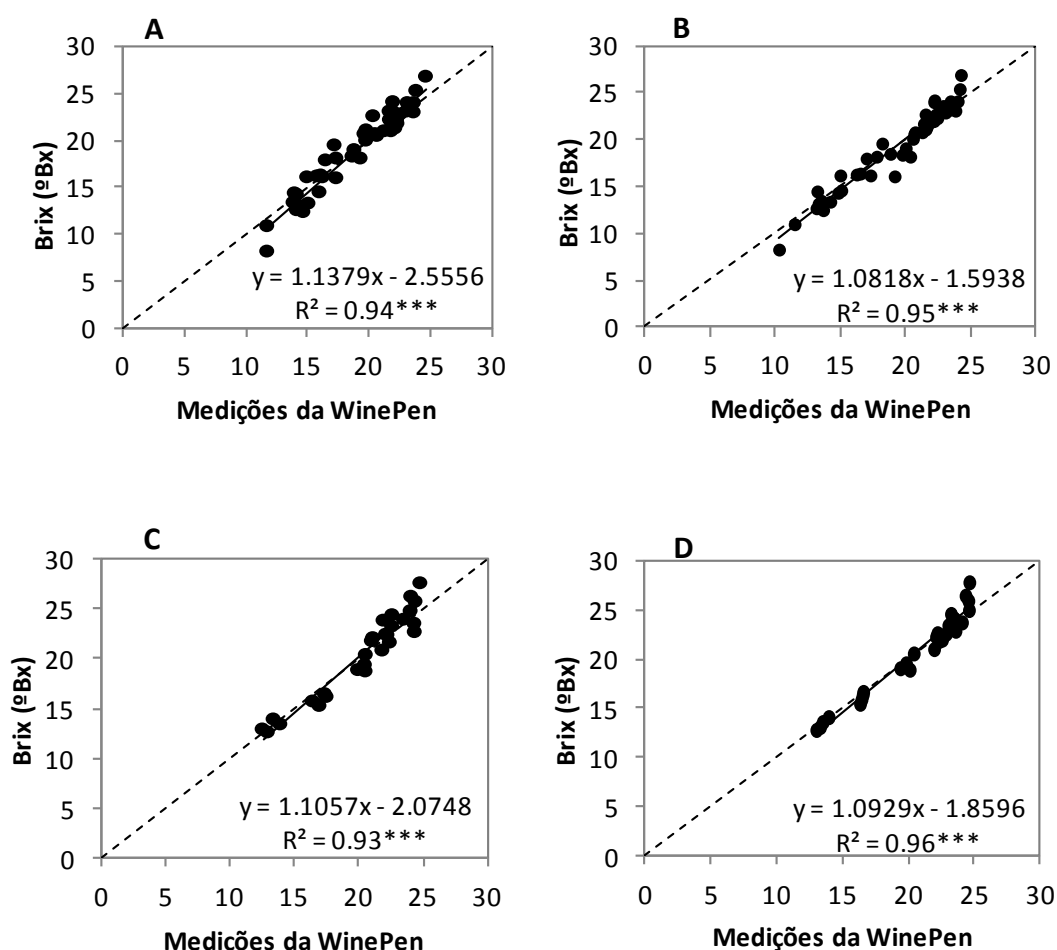


Figura 22 – Relação entre os valores observados (análise analítica) e estimados (análise com WinePen), para estimativa do parâmetro açúcares ( $^{\circ}\text{Brix}$ ) para castas brancas (A e B) e tintas (C e D) em condições de leitura de campo (A e C) e de laboratório (B e D). A diagonal a tracejado representa a recta 1:1.

Como pode ser observado na tabela 10, o efeito da luz sobre as leituras efectuadas aos bagos com a WinePen, levou a que os modelos que obtiveram as pontuações mais elevadas nas condições de campo não fossem os mesmo para as condições de laboratório.

**Tabela 10 – Modelos, para os açúcares (°Brix), que obtiveram as melhores pontuações no conjunto das castas brancas e das castas tintas nas diferentes condições de medições (MAE – Erro Médio Absoluto; RMSE Erro Quadrático Médio; ME – Coeficiente de Eficiência do Modelo; MA%E – Erro Percentual Médio; Sig. – Nível Significância: \*\*\* - significativo ao nível de 0.001); R<sup>2</sup> – Coeficiente de Determinação.**

Variedade/ Condições	Modelos	MAE	RMSE	ME	MA%E	R <sup>2</sup>	Sig.	Pontuação
Brancas/ Campo	Brix (°B) V101	0.87	1.16	0.92	5.18	0.94	***	2.16
	Brix (°B) V103	0.92	1.22	0.91	5.55	0.93	***	2.29
	Brix (°B) V113	0.91	1.25	0.91	5.49	0.93	***	2.33
	Brix (°B) V105	0.95	1.27	0.91	5.72	0.93	***	2.39
	Brix (°B) V115	0.96	1.27	0.91	5.69	0.93	***	2.40
Brancas/ Laboratório	Brix (°B) V60	0.72	1.01	0.94	4.09	0.95	***	1.83
	Brix (°B) V33	0.74	1.06	0.94	4.20	0.94	***	1.91
	Brix (°B) V35	0.83	1.12	0.93	4.76	0.93	***	2.10
	Brix (°B) V36	0.83	1.13	0.93	4.71	0.93	***	2.10
	Brix (°B) V34	0.84	1.13	0.93	4.63	0.93	***	2.10
Tintas/ Campo	Brix (°B) V101	1.00	1.23	0.92	4.79	0.93	***	2.41
	Brix (°B) V103	1.02	1.21	0.92	4.92	0.93	***	2.41
	Brix (°B) V113	1.02	1.26	0.91	4.87	0.92	***	2.48
	Brix (°B) V104	1.07	1.26	0.91	5.20	0.92	***	2.53
	Brix (°B) V105	1.10	1.29	0.91	5.32	0.92	***	2.59
Tintas/ Laboratório	Brix (°B) V37	0.64	0.92	0.95	2.96	0.96	***	1.63
	Brix (°B) V60	0.67	0.90	0.96	3.10	0.96	***	1.63
	Brix (°B) V35	0.67	0.91	0.95	3.17	0.96	***	1.64
	Brix (°B) V33	0.63	0.95	0.95	2.83	0.95	***	1.65
	Brix (°B) V36	0.71	0.96	0.95	3.29	0.96	***	1.74

As medidas de desvio, apresentam um erro absoluto médio (MAE) entre 0.63 e 1.10 °Brix e um erro percentual médio absoluto (MA%E) inferior a 6%. Segundo kleijnen (1987), os valores de MA%E inferiores a 10% são considerados aceitáveis para a validação de modelos.

O coeficiente de eficiência do modelo (ME), como medida de qualidade do ajuste apresenta-se sempre superior a 0.9, em todas as variedades e condições de leitura, indicando um elevado nível de precisão (Mayer *et al.*, 1993).

Desta forma, é possível verificar que o factor casta, não influenciou a escolha dos modelos, isto é, os melhores modelos para as castas brancas, também o são para as castas tintas.

Os modelos formulados pela equipa PREMIVM, demonstraram uma elevada capacidade para estimar o parâmetro dos açúcares ( $^{\circ}\text{Brix}$ ) para ambas as variedades (Brancas e Tintas), quer em condições de campo como de laboratório.

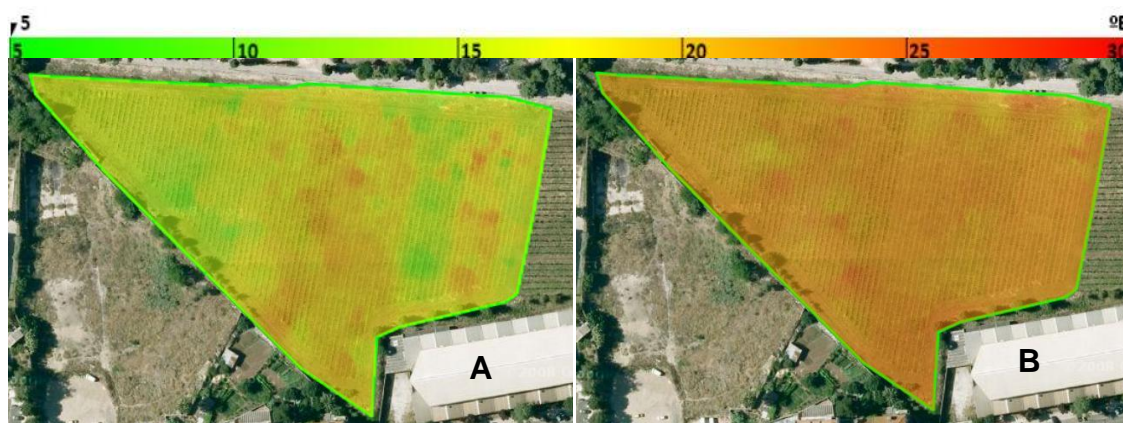
Analisando as medidas de desvio, para cada casta branca em condições de campo, é possível verificar o mesmo resultado quando comparados com a análise no conjunto das castas, à excepção da casta Macabeu e Viosinho que apresentam um coeficiente de eficiência dos modelos (ME) inferior a 0.9 (Anexo 1). Para as condições de laboratório, é de salientar que à excepção do Macabeu todas as castas apresentam um coeficiente de eficiência do modelo inferior a 0.9, todavia o erro percentual médio (MA%E) é inferior a 10, o MAE e o RMSE apresentam valores baixos e uma observação visual dos gráficos de dispersão demonstra a excelente relação entre os estimado e o observado (Anexo 2).

Para cada casta tinta, os resultados das medidas de desvio verificaram um coeficiente eficiência de modelo (ME) superior a 0.9 e um erro percentual médio inferior a 10%, quer em condições de campo como em condições de laboratório (Anexo 3).

A estimativa por parte do sensor WinePen, do parâmetro açúcares ( $^{\circ}\text{Brix}$ ) para as castas tintas revela maior robustez de resultados, quando comparados com os obtidos para as castas brancas.

Os resultados obtidos com as medidas de desvio para o sensor WinePen, para o parâmetro açúcares ( $^{\circ}\text{Brix}$ ), apresentam um grau de precisão similar aos obtidos pelos dispositivos retractados no subcapítulo 2.2 da revisão bibliográfica.

A partir do modelo que melhor estima o teor em açúcares da uva, foram produzidos vários mapas que mostram a distribuição espacial do teor em açúcares ao longo do período de maturação. Na figura 23 apresenta-se o exemplo destes mapas para duas datas: o dia 12 de Agosto de 2013 e o fim da maturação (vindima) no dia 16 de Setembro de 2013.



**Figura 23:** Mapas produzidos pela aplicação da WinePen com a distribuição espacial do teor em açúcares na parcela de castas brancas, no dia 12 de Agosto de 2013 (A) e a medição à vindima no dia 16 de Setembro de 2013 (B). Os valores indicados na legenda referem-se a  $^{\circ}\text{Brix}$ .

#### 4.2.2 – Acidez Total

Após os procedimentos de análise dos bagos para a acidez total a partir do método de titulação na presença do azul bromotimol, foram analisados os modelos formulados pela equipa PREMIVM para estimar a acidez (vide tabela 7). Dos 40 modelos foram seleccionados os cinco, que obtiveram melhor pontuação, com base na metodologia referida no subcapítulo 3.3.6 do Material e Métodos, para as castas tintas e brancas nas diferentes condições de leitura.

A WinePen para o parâmetro acidez total (g ác. tart./l) verifica uma relação entre os valores estimados (WinePen) e observados (laboratório), elevada e significativa. A observação visual dos resultados, demonstra a excelente relação entre os dados estimados e observados, à excepção das castas tintas em condições de laboratório (gráfico D) onde se verifica o acentuado enviesamento da recta de regressão (fig. 23).

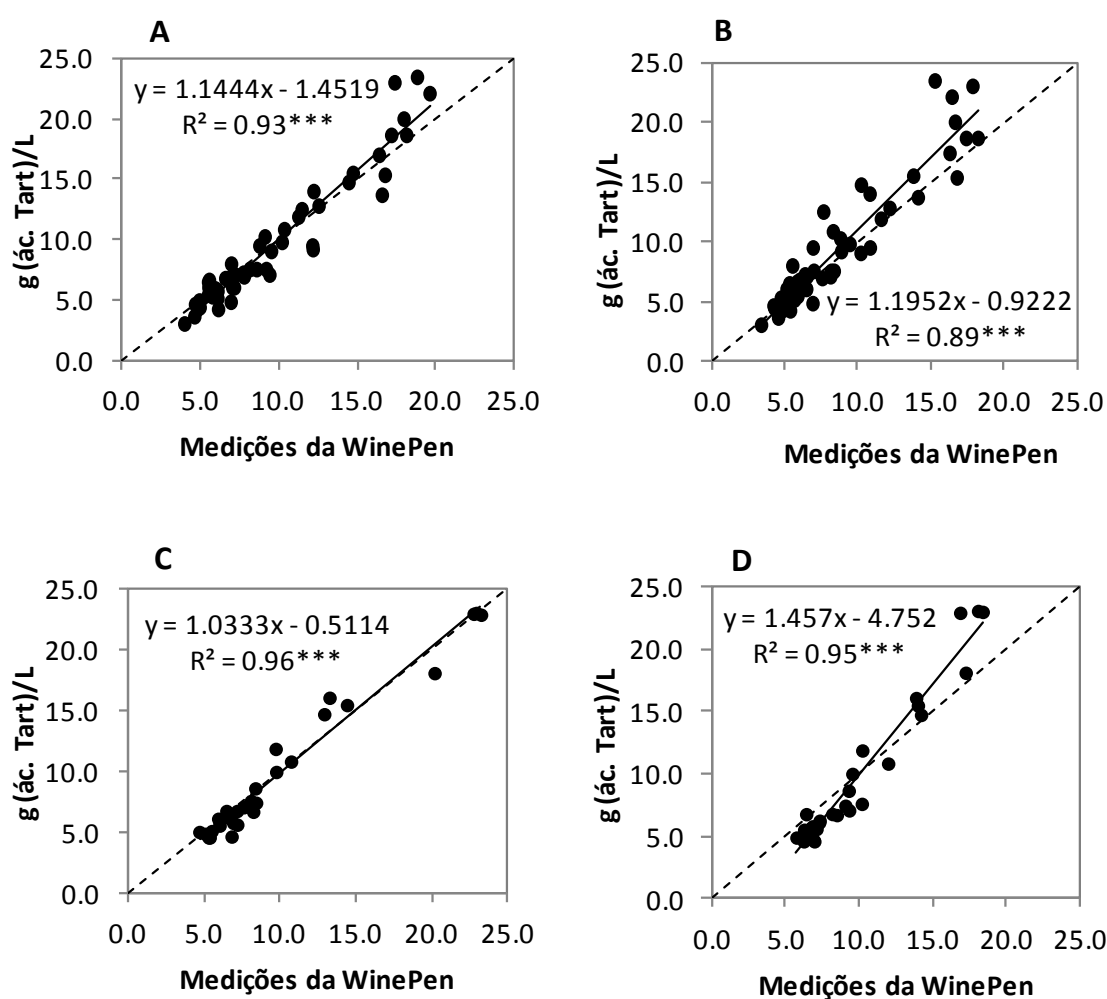


Figura 24 – Relação entre os valores observados (análise analítica) e estimados (análise com WinePen), para estimativa do parâmetro acidez total para castas brancas (A e B) e tintas (C e D) em condições de leitura de campo (A e C) e de laboratório (B e D). A diagonal a tracejado representa a recta 1:1.

O efeito da luz sobre as leituras efectuadas aos bagos com o sensor WinePen, levou a que os modelos que obtiveram as pontuações mais elevadas em condições de campo não fossem os mesmos para as condições de laboratório (tab. 11). É de salientar que os modelos que obtiveram as melhores pontuações para o conjunto das castas brancas não são os mesmos para o conjunto das castas tintas, situação que não se verificou no parâmetro açúcares (°Brix).

**Tabela 11 – Modelos, para a acidez total, que obtiveram as melhores pontuações no conjunto das castas brancas e das castas tintas nas diferentes condições de medições (MAE – Erro Médio Absoluto; RMSE Erro Quadrático Médio; ME – Coeficiente de Eficiência do Modelo; MA%E – Erro Percentual Médio; Sig. – Nível Significância: \*\*\* - significativo ao nível de 0.001; R<sup>2</sup> – Coeficiente de Determinação.**

Variedade/ Condições	Modelos	MAE	RMSE	ME	MA%E	R <sup>2</sup>	Sig.	Pontuações
Brancas/ Campo	Acids (g/L) V19	1.14	1.59	0.91	12.95	0.93	***	2.94
	Acids (g/L) V31	1.18	1.58	0.91	14.01	0.92	***	3.00
	Acids (g/L) V14	1.21	1.65	0.91	14.22	0.92	***	3.10
	Acids (g/L) V22	1.19	1.67	0.90	13.51	0.92	***	3.11
	Acids (g/L) V21	1.20	1.67	0.90	13.65	0.92	***	3.12
Brancas/ Laboratório	Acids (g/L) V20	1.41	2.15	0.84	13.67	0.89	***	4.01
	Acids (g/L) V15	1.57	2.27	0.82	17.10	0.88	***	4.34
	Acids (g/L) V16	1.58	2.23	0.83	16.87	0.88	***	4.35
	Acids (g/L) V27	1.63	2.18	0.83	19.12	0.87	***	4.39
	Acids (g/L) V29	1.58	2.30	0.82	16.57	0.88	***	4.39
Tintas/ Campo	Acids (g/L) V29	0.85	1.13	0.96	10.72	0.96	***	2.05
	Acids (g/L) V21	0.87	1.16	0.96	11.16	0.97	***	2.10
	Acids (g/L) V19	0.87	1.16	0.96	11.09	0.96	***	2.11
	Acids (g/L) V38	0.93	1.20	0.96	11.09	0.96	***	2.21
	Acids (g/L) V15	0.95	1.21	0.96	11.98	0.96	***	2.25
Tintas/ Laboratório	Acids (g/L) V21	1.79	2.22	0.86	20.88	0.95	***	4.23
	Acids (g/L) V33	1.80	2.28	0.85	21.90	0.91	***	4.48
	Acids (g/L) V22	1.94	2.38	0.83	23.62	0.94	***	4.62
	Acids (g/L) V34	1.92	2.43	0.83	22.43	0.93	***	4.68
	Acids (g/L) V20	2.00	2.41	0.83	24.74	0.93	***	4.76

Como pode ser observado as medidas de desvio efectuadas para a acidez total apresentam um erro absoluto médio (MAE) entre 0.87 e 2.00 g ác. tart./l e um erro percentual médio (MA%E) próximo de 10%, à excepção das castas tintas em condições e laboratório que apresentam um MA%E mínimo de 20.88%. O elevado valor observado para o MA%E para as castas tintas em condições de laboratório é corroborada com a observação visual do gráfico D (vide figura 23) com o enviesamento observado para a recta de regressão. Para



serem considerados aceitáveis para a validação de modelos, os valores de MA%E devem-se apresentar inferiores a 10% (kleijnen, 1987).

Como medida para verificar a qualidade do ajuste, o coeficiente de eficiência do modelo (ME) para o parâmetro acidez total, apresenta um valor superior a 0.9 para as condições de leitura em campo, quer para as castas brancas como para as tintas, indicando um elevado nível de precisão por parte dos modelos (Mayer *et al.*, 1993). Condição que não foi verificada para as condições de leitura em laboratório para as ambas as variedades.

Após a análise das medidas de desvio verifica-se que a estimativa, por parte da WinePen, para o parâmetro acidez total apresenta maior robustez dos resultados para as condições de campo, quando comparados com os resultados obtidos para as condições de laboratório. Devido ao efeito da luz sobre as leituras, seria de esperar resultados contrários aos obtidos, ou seja, verificar maior robustez dos resultados obtidos para as leituras em laboratório, devido à menor intensidade da luz.

Analisando as medidas de desvio por casta, verifica-se que o Moscatel de Setúbal, Alvarinho e Arinto em condições de campo e o Moscatel Galego, Alvarinho e Viosinho em condições de laboratório, apresentam valores de MA%E inferiores a 10% e ME próximo ou mesmo superiores a 0.9 (Anexo 4). Uma observação dos gráficos de dispersão, das referidas castas evidência a elevada e significativa relação entre os valores observados e estimados (Anexo 5).

Para as castas tintas em condições de campo, é de salientar os resultados obtidos para o coeficiente de eficiência do modelo (ME) superior a 0.9, em todas as castas. Todavia, somente as castas Syrah e Touriga Nacional apresentam um MA%E inferior a 10% (Anexo 6). A observação dos gráficos das castas Syrah e Touriga Nacional em condições de campo, demonstram a elevada e significativa capacidade dos modelos em estimar o parâmetro acidez total (Anexo 7).

A análise por casta das medidas de desvio, para as castas tintas em condições de laboratório verifica valores de ME inferiores a 0.9 e valores de MA%E superiores a 10%, denotando uma reduzida robustez para a estimativa do parâmetro acidez total para as condições de laboratório (Anexo 8). Todavia, a visualização dos gráficos de dispersão para as castas tintas em condições de laboratório, evidencia a uma elevada e significativa capacidade dos modelos em estimar a acidez total (Anexo 9).

De um modo geral o sensor WinePen apresenta capacidade para a estimar do parâmetro acidez total em ambas as castas (brancas e tintas) para as condições de campo. Os resultados obtidos com as medidas de desvio para a WinePen para o parâmetro acidez

total, apresentam rigor similar aos obtidos com os dispositivos retratados no capítulo 2.2 da revisão bibliográfica.

Com o modelo que melhor estima a acidez total das uvas, foram produzidos vários mapas que mostram a distribuição espacial da acidez total ao longo do período de maturação. Na figura 25 apresenta-se o exemplo destes mapas para duas datas: o dia 1 de Agosto de 2013 e o fim da maturação (vindima) no dia 12 de Setembro de 2013.

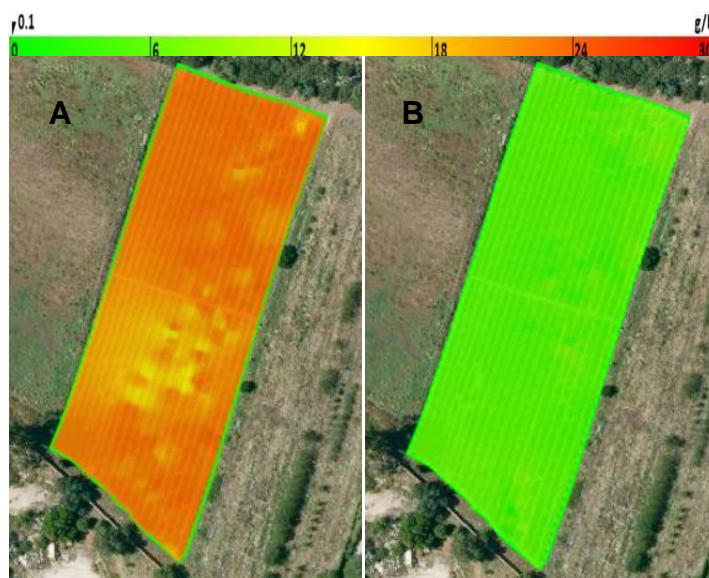


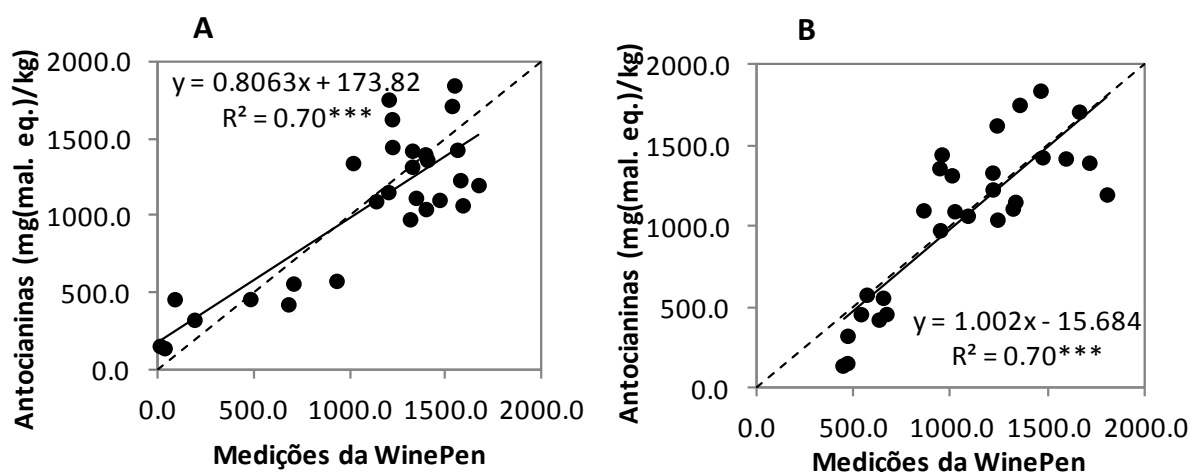
Figura 25: Mapas produzidos pela aplicação WinePen com a distribuição espacial da acidez total na parcela, de castas tintas no dia 1 de Agosto de 2013 (A) e à vindima no dia 12 de Setembro de 2013 (B). Os valores indicados na legenda referem-se a g ácido tartárico/l.

### 4.2.3 – Antocianinas

Para a avaliação do estado de maturação das antocianinas (mg mal. eq./kg) foi usado o método Ribéreau-Gayon e Stonestreet (1965), tendo sido anteriormente aplicado um método de extracção (comunicação pessoal de Kumšta).

A equipa PREMIVM, para o parâmetro antocianinas colocou à disposição 50 modelos (vide tabela 7). Posteriormente à análise antilítica, procedeu-se à selecção dos modelos que melhor estimaram o teor em antocianinas.

A WinePen para o parâmetro antocianinas demonstrou uma relação entre os valores estimados (WinePen) e observados (laboratório), elevada e significativa, como pode ser verificado pela observação visual dos gráficos da figura 24. Como pode ser observado, o gráfico para as leituras em campo apresenta um enviesamento que não é verificado para as condições de laboratório.



**Figura 26 – Relação entre os valores observados (análise analítica) e estimados (análise com WinePen), para estimativa do parâmetro antocianinas para as castas tintas em condições de leitura de campo (A) e de laboratório (B). A diagonal a tracejado representa a recta 1:1.**

Com as pontuações obtidas, após a análise estatística dos dados, verifica-se que os resultados apresentam-se semelhantes quer em condições de campo como em condições de laboratório. Como pode ser verificado na tabela 12 e à semelhança do que tem sido observado nos parâmetros anteriores (açúcares (°Brix) e acidez total), os modelos que obtêm as melhores pontuações nas condições de campo não são os mesmos para as condições de laboratório.

**Tabela 12 - Modelos, para a acidez total, que obtiveram as melhores pontuações no conjunto das castas brancas e das castas tintas nas diferentes condições de medições (MAE – Erro Médio Absoluto; RMSE**

Erro Quadrático Médio; ME – Coeficiente de Eficiência do Modelo; MA%E – Erro Percentual Médio; Sig. – Nível Significância: \*\*\* - significativo ao nível de 0.001; R<sup>2</sup> – Coeficiente de Determinação.

Variedade/ Condições	Modelos	MAE	RMSE	ME	MA%E	R <sup>2</sup>	Sig.	Pontuações
Tintas/ Campo	Ant. (mg/kg) V49	235.02	283.26	0.65	30.22	0.70	***	738.52
	Ant. (mg/kg) V68	235.02	283.26	0.65	30.22	0.70	***	738.52
	Ant. (mg/kg) V56	249.96	306.12	0.60	28.50	0.67	***	825.61
	Ant. (mg/kg) V51	270.67	346.75	0.48	30.17	0.63	***	982.49
	Ant. (mg/kg) V66	319.95	419.61	0.24	31.68	0.65	***	1139.37
Tintas/ Laboratório	Ant. (mg/kg) V43	215.83	266.27	0.69	34.78	0.70	***	693.45
	Ant. (mg/kg) V31	245.15	293.77	0.63	40.03	0.63	***	856.44
	Ant. (mg/kg) V48	274.95	328.20	0.54	27.49	0.65	***	920.90
	Ant. (mg/kg) V40	256.92	319.92	0.56	39.80	0.57	***	1007.51
	Ant. (mg/kg) V3	290.08	329.98	0.53	45.76	0.61	***	1023.43

As medidas de desvio efectuadas para as antocianinas, como pode ser observado, obtiveram um erro absoluto médio (MAE) mínimo de 215.83 mg mal. eq./kg e máximo de 319.95 mg mal. eq./kg. O erro percentual médio (MA%E) apresentou um valor mínimo de 27.49% para condições de leitura em laboratório. Segundo kleijnen (1987), os modelos são considerados aceitáveis quando apresentam um MA%E inferior a 10%, situação que não se verificou para o parâmetro antocianinas.

O coeficiente de eficiência do modelo (ME), com o objectivo de verificar a qualidade do ajuste, apresenta valor máximo de 0.69, ou seja, inferior a 0.9, indicando uma reduzida precisão por parte dos modelos (Mayer *et al.*, 1993).

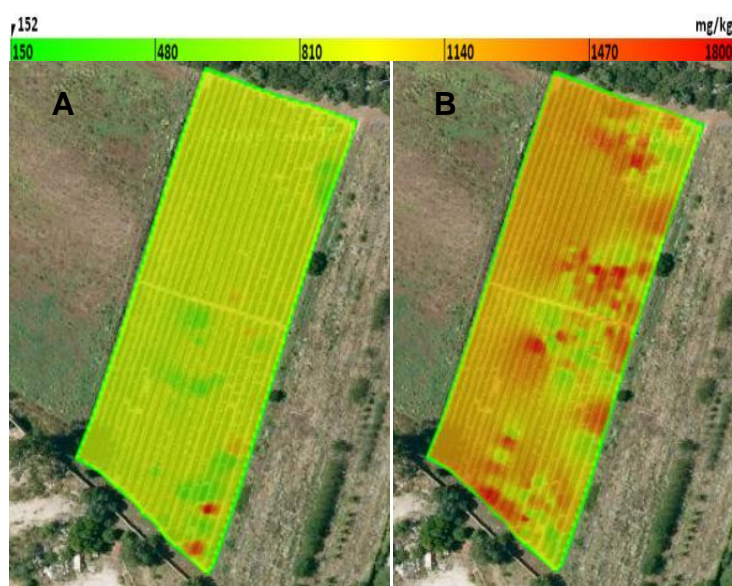
Relativamente à análise por casta é de salientar uma melhoria das medidas de desvio no parametro antocianinas (Anexo 10). Em condições de campo as castas Syrah e Touriga Nacional apresentam melhorias ao nível do coeficiente de eficiência do modelo, situando-se próximo dos 0.9. Por outro lado, as castas Trincadeira e Cabernet Sauvignon obtiveram um erro percentual médio inferior, quando comparado com a análise no conjunto das castas. Com uma observação visual dos gráficos, para os melhores modelos para estimar as antocianinas, podemos verificar o enviesamento da recta de regressão, em todas as castas (anexo 11).

Em condições de laboratório, todas as castas apresentam uma melhoria do erro percentual médio (MA%E) e do coeficiente de eficiência do modelo, à excepção da Touriga Nacional que apresenta um MA%E de 21.36% e um ME de 0.75 (anexo 12).

De salienta, que os resultados por casta apresentam uma relação entre os valores observados e estimados, elevada e significativa, situação que não se verifica com a análise do conjunto das castas.

Em suma, a estimativa das antocianinas com a WinePen não observou uma elevada robustez quando analisados os resultados no conjunto das castas. A análise por casta apresentou melhores resultados evidenciando a necessidade de um modelo para cada casta.

A partir do modelo que melhor estima o teor em antocianinas da uva, foram produzidos vários mapas que mostram a distribuição espacial do teor em açúcares ao longo do período de maturação. Na figura 23 apresenta-se o exemplo destes mapas para duas datas: o dia 12 de Agosto de 2013 e o fim da maturação (vindima) no dia 16 de Setembro de 2013



**Figura 27:** Mapas produzidos pela aplicação WinePen com a distribuição espacial do teor em antocianinas na parcela de castas tintas, no dia 1 de Agosto de 2013 (A) e à vindima no dia 12 de Setembro de 2013 (B). Os valores indicados na legenda referem-se a mg malvidina eq./Kg.

### 4.3. – Teste ao GPS

Como referido anteriormente, o teste do GPS teve como objectivo verificar a precisão do GPS relativamente aos pontos onde foram efectuadas as medições com a WinePen. Como se pode verificar na figura 25, o GPS não consegue determinar com precisão os locais onde foram efectuadas as leituras com o sensor WinePen.



**Figura 28 – Imagem retirada da aplicação WinePen, com os pontos de medição para o teste ao GPS.**

Os pontos obtidos pelo teste (representados na figura 25 com x), apresentam-se distantes relativamente às linhas vermelhas onde foram executadas as medições. Tendo sido efectuadas 18 medições para este teste, somente 6 pontos são visíveis nesta imagem. De salientar que existem pontos que se encontram em sobreposição, sendo que na realidade estão presentes 12 pontos. Os restantes 4 pontos que não se encontram assinalados na parcela ou não apresentam coordenadas GPS ou apresentam uma coordenada de GPS que se encontra fora de parcela demarcada, não sendo possível a sua visualização.

## 5 - Conclusões

A presente tese, concebida no âmbito do projecto europeu PREMIVM, teve como objectivo a validação do dispositivo WinePen, durante o período de maturação das uvas nas vinhas do Instituto Superior de Agronomia.

Após os dois meses de controlo de maturação com o sensor WinePen, podemos verificar globalmente, uma elevada e significativa relação entre os valores observados e estimados.

Ao nível dos açúcares e da acidez total, obteve-se uma elevada e significativa relação entre os valores observado e os valores estimados o que demonstra que WinePen permite estimar com robustez o teor em açúcares ( $^{\circ}$ Brix) e a acidez total (g ác. tart./l). No entanto verificou-se alguma especificidade dos diversos modelos relativamente às castas.

Relativamente à estimativa das antocianinas verificou-se que os dados da WinePen apresentaram um menor ajustamento aos dados observados, indicando um maior erro da estimativa. Tal como referido acima, para o açúcar e acidez, também nas antocianinas se verificou uma especificidade dos modelos relativamente às castas.

No que se refere à facilidade de utilização do sensor WinePen, verificamos que é um equipamento fácil de operar em campo em virtude do seu formato compacto. Para além disso, a distância que a leitura óptica apresenta relativamente ao corpo do dispositivo permite fazer a leitura em bagos de cachos mais inseridos na sebe. Contudo, é de realçar a dificuldade de acesso aos botões dos menus, no desktop do dispositivo, devido ao seu tamanho diminuto. Este aspecto é fundamental em termos de ergonomia devido à necessidade de calibração do dispositivo a cada utilização do mesmo.

Ao nível do GPS, podemos considerar que a forma de utilização do GPS fora do corpo da WinePen não é funcional. Durante todo o processo de avaliação do estado de maturação, ocorreram vários problemas, tais como: erros de posicionamento dos pontos de leitura dentro da parcela; pontos de leitura colocados fora da parcela ou colocados em outra parcela. Devido a todos estes problemas com o GPS, foi necessário proceder-se ao registo das horas de medição em cada casta, por forma a relacionar a medição com a casta. Todavia, este problema actualmente está ultrapassado, pois a equipa responsável pelo equipamento no projecto PREMIVM apresentou no final do projecto um protótipo já com o GPS incorporado o qual já apresentava uma maior precisão. Além disso, este novo protótipo apresenta a possibilidade de acesso aos dados adquiridos em campo a partir de um smartphone.

Em termos de perspectivas futuras para o desenvolvimento do protótipo, achamos relevante o melhoramento dos seguintes pontos:

- Melhorar a ergonomia do dispositivo, quer relativamente ao desktop, quer ao tamanho do corpo do dispositivo;
- Melhorar a protecção da zona de leitura de forma a reduzir as interferências da luz externa;
- Melhorar os modelos que obtiveram as melhores pontuações, aquando da análise no conjunto das castas;

Para além disso, é importante continuar a validação do WinePen com novas validações de modo a melhorar a robustez dos modelos. Por outro lado seria importante também incorporar a capacidade de medições do parâmetro pH e de executar medições com o dispositivo em mosto e vinho.



## 6 – Referências Bibliográficas

Albani J. R. (2007). *Principles and Applications of fluorescence spectroscopy*. Blackwell Publishing, p. 270

Andrades, M. G.-S. (1995). *Influencia Climatica en la maduracion da la uva de vinificacion: estudio de cultivares de la Rioja y en Madrid*. Zubia Monografico, 7: 79-102.

Archibald, D. D.; Thai, C. N.; Dowell, F. E.; (1998) *Development of Short-Wavelength Near-Infrared Spectral Imaging for Grain Color Classification*, part of the SPIE Conference on Precision Agriculture and Biological Quality, 3543: 189-198.

Baluja, J.; Diago, M. P.; Goovaerts, P.; Tardaguila, J. (2012) *Assessment of the spatial variability of anthocyanins in grapes using a fluorescence sensor: relationships with vine vigour and yield*. Precision Agriculture 13(4):457 – 472.

Barnaba, F. E. (2012) *Applicazione di uno spettrofotometro NIR – AOTF per la determinazione della migliore epoca di raccolta dell'uva da vino Sangiovese*, Università degli studi della Tuscia – Titolo Tesi Di Dottorato Di Ricerca, Università degli studi della Tuscia - Viterbo p. 107.

Ben-Dar, E.; Inbar, Y.; Chen, Y.; (1997) *The Reflectance Spectra of Organic Matter in the Visible near Infrared and Short Wave Infrared Region (400 - 2500 nm) during a Control Decomposition Process*, Remote Sensing of Environment, 61(1):1-15.

Blanco, M.; Villarroya, I. (2002) *NIR spectroscopy: A rapid-response analytical tool*. TrAC - Trends in Analytical Chemistry, 21(4):240-250.

Bramley, R. G. V.; Moigne, M. L.; Evain, S.; Ouzman, J.; Florin, L.; Fadaili, E. M.; Hinze, C. J.; Cerovic, Z. G. (2011). *On-the-go sensing of grape berry anthocyanins during commercial harvest: development and prospects*, Australian Journal of Grape and Wine Research 17: 316 – 326.

Burns, D. A.; Ciurczak, E. W. (2001) *Handbook of Near-Infrared analysis*. New York: Marcel Dekker; p. 53-70.

Cardoso, A. D. (2007). *O vinho da uva à garrafa*. Âncora Editora, Coimbra.

Cardoso, J. V. C. (1965) *Os solos de Portugal: sua classificação, caracterização e génese*, Secretaria de Estado da Agricultura, Direcção Geral dos serviços Agrícolas, Lisboa.

Cevoric, Z. G.; Moise, N.; Agati, G.; Latouche, G.; Ghazlen, N. B.; Meyer, S. (2008). *New portable optical sensors for the assessment of winegrapes phenolic maturity based on berry fluorescence*, Journal of Food Composition and Analysis, 21: 650 – 654.

Cholet, C. D. (2004). *Evolution of the Contents in Soluble Phenolic Compounds, in: Proanthocyanic tanins and in anthocyanins of Shot Grape Berries of Vitis Vinifera L. During Their Development*. Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin, 38: 171 - 180.

Conde, C.; Silva, P.; Fontes, N.; Dias, A. C. P.; Tavares, R. M.; Sousa, M. J.; Agasse, A.; Delrot, S.; Gerós, H. (2007). *Biochemical Changes throughout Grape Berry Development and Fruit and Wine Quality*. Global Science Books. 22 pp.

Corrales, M. G. (2009). *Extraction of anthocyanins from grape skins assisted by high hydrostatic pressure*. Journal of Food Engineering, 90: 415-421.

Cozzolino, D.; Damberg, R. G.; Janik, L.; Cynkar, W. U.; Gishen, M. (2006) *Analysis of grapes and wine by near infrared spectroscopy*. Journal of Near Infrared Spectroscopy 14: 279 – 289.

Cozzolino, D.; Damberg, R. G.; Janik, L.; Cynkar, W. U.; Gishen, M. (2007) *Near Infrared Spectroscopy in the Australian Grape and Wine Industry*. Cooperative Research Center for Viticulture, Technology Application Note.

Curvelo-Garcia A.S. (1988), *Controlo de qualidade dos vinhos, Química Enológica, Métodos Analíticos*; Pentaedro, publicidade e artes gráficas, Lda; Lisboa; 420 pp

Darné, G. (1988). *Évolution des différents anthocyanes des pellicules de Cabernet Sauvignon au cours du développement des baies*. Conn. Vigne Vin, 22: 225-231.

Downey, M.O.; Mazza, M.; Krstic, M. P. (2007) *Development of a stable extract for anthocyanins and flavonols from grape skin*. American Journal of Enology and Viticulture 58: 358–364.

Du-Plessis, C. (1984). *Optimum maturity and quality parameters in grapes: a review*. South Africa journal of enology and viticulture, 5: 35-42.

Esteban, M. V. (2001). *Effect of irrigation on changes in the anthocyanin composition of the skin of cv Tempranillo (Vitis Vinifera L) grape berries during ripening*. Journal of the science of food and agriculture, 81: 409-420.

Fadock, M. (2011). *Non-Destructive VIS-NIR Reflectance Spectrometry For Red Wine Grapes Analysis*. Master of Applied Science Thesis. The University of Guelph.

Flanzy, M.; Bourzeix, M.; Heredia, N.; Dubernet, M. (1972). *La teneur et la repartition des divers composés phénoliques dans le raisin et la rafle de douze cépages*. C.R. Acad. Agric, 452-460.

Francis, I.L.; Høj, P.B.; Damberg, R.G.; Gishen, M.; Barros Lopes, M.A.; Pretorius, I.S.; Godden, P.W.; Henschke, P.A.; Herderich, M.J.; Waters, E.J. (2005), *in Proceedings 12th Australian Wine Industry Technical Conference*, Ed by R. Blair, P. Williams, I.S. Pretorius, Winetitles, Adelaide, South Australia, p. 85.

Fournand, D.; Vicens, A.; Sidnoum, L.; Soiquet, J.M.; Moutounet, M.; Cheynier, V. (2006). *Accumulation and Extractability of Grape Skin Tannins and Anthocyanins at Different Advanced Physiological Stage*. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 54: 7331 - 7338.

Geraudie, V.; Roger, J.M.; Ferrandis, J. L.; Barbe, P.; Maurel, V. B.; Pellenc R. (2009). *A revolutionary device for predicting grape maturity based on NIR spectrometry*, FRUTIC 09, 8th Fruit Nut and Vegetable Production Engineering Symposium, conception : Chile.

Geraudie, V. (2009), *Système d'aide à la conduite des procédés viticoles et oenologiques, basé sur l'utilisation d'un capteur piéton de suivi de maturité*. Thèse pour l'obtention du titre de Docteur du centre International d'Etudes Supérieures en Sciences Agronomiques de Montpellier, 126p.

Geraudie, V.; Roger, J.M.; Ojeda, H.; (2010). *Development of a tool allowing the prediction of grape maturity using near-infrared*, The Australian and New Zealand Grapegrower and Winemaker, 10 – 16.

Ghozlen, N. B.; Moise, N.; Latouche, G.; Martinon, V.; Mercier, L.; Besançon, E.; Cerovic, Z. G. (2010) *Assessment of Grapevine Maturity Using a New Portable Sensor: Non-destructive Quantification of Anthocyanins*. J. Int. Sci. Vigne Vin, special issue Macrowine, 44: 1-8

Ghozlen, N. B.; Cerovic, Z. G.; Germain, C.; Toutain, S.; Latouche, G. (2010). *Non-Destructive Optical Monitoring of Grape Maturation by Proximal Sensing*. Sensors, 10: 10040-10068; doi:10.3390/s101110040.

Gishen, M.; Illand, P.G.; Damberg, R.G.; Esler, M.B.; Francis, I.L.; Kambouis, A.; Johnstone, R.S.; Hoj, P.B. (2001) *Objective measures of grape and wine quality*. R.J. Blair; P.J. Williams; P.B. Hoj (Editors). Proceedings of the eleventh Australian wine industry technical conference. 188-194.

Gishen, M.; Damberg, R.G.; Cozzolino, D. (2005) *Grape and wine analysis enhancing the power of spectroscopy with chemometrics. A review of some applications in the Australian wine industry*. Australian Journal of Grape and Wine Research 11: 296–305.

González-Sanjosé, M.; Barren, L.J.R.; Junquera, B., Robredo, L.M. (1991). *Application of principal component analysis to ripening indices for wine grapes*. Journal of Food Composition and Analysis, 4: 245-255.

González-Sanjosé, M. (1993). *Caracterización varietal en función de la composición de la uva: análisis discriminante*. Agrochimica, XXXVII, 86-92.

Hrazdina, G.; Parsons, G. F.; Mattick, L. R. (1984). *Physiological and biochemical events during development and maturation of grape berries*. Journal Enology and Viticulture, 35: 220.

Jackson, D.I.; Lombard, P.B. (1993). *Environmental and management practices affecting grape composition and wine quality- A Review*. Am. J. Enol. Vitic., 44 (4): 409-430.

Jackson, R. S. (2008). *Wine Science Principles and Applications*. ELSEVIER. Third edition, 789pp.

Jonnes, G. D. (2000). *Climatic influences on grapevine phenology, grape composition, and wine production and quality for Bordeaux, France*. American journal of enology and viticulture, 51: 249-261.

Jordão, A. (1996). *Evolução das antocianinas e Procianidinas ao longo da Maturação de uvas Tintas das castas Periquita e Touriga Francesa: Incidência da prática da rega*. Lisboa: Universidade Técnica de Lisboa.

Jorge E. Andaur, Andrés R. Guesalaga, Eduardo E. Agosin, Marcelo W. Guarini; Pablo Irarrázaval (2004) *Magnetic Resonance Imaging for Nondestructive Analysis of Wine Grapes*. Journal of Agricultural and Food Chemistry 52: 165 – 170.

Kennedy, A.M. (2002) in Proceedings 11th Australian Wine Industry Technical Conference, Ed by R. Blair, P. Williams and P.B. Høj, Winetitles, Adelaide, South Australia, p. 199.

Kleijnen J.P.C., (1987). *Statistical tools for simulation modeling and analysis*. McGraw-Hill (ed.), New York.

Lakowicz, J. R (2009), *Principles of fluorescence spectroscopy*, 3ª edição. Springer p. 954

Le Moigne, M., Symoneaux, R. and Jourjon, F. (2008) *How to follow grape maturity for wine professionals with a seasonal judge training?* Food Quality and Preference 19: 672–681.

Lin, M.; Cavinato A. G.; Mayes D. M.; Smiley, S.; Huang, Y.; Al-Holy, M.; Rasco, B. A.; (2003) *Bruise Detection in Pacific Pink Salmon (*Oncorhynchus gorbuscha*) by Short-Wavelength Near-Infrared Spectroscopy*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51(22): 6404-6408.

Malik, A. S.; Boyko, O.; Atkar, N.; Young W. F. (2001) *A Comparative Study of MR Imaging Profile of Titanium Pedicle Screws*, Acta Radiologica, 42 (3): 291-293.

Magalhães, N. (2008). *Tratado de Viticultura – A Videira, A vinha e o Terroir*. Chaves Ferreira Publicações. Lisboa

Martins R.C.; Ferreira A. C. *Métodos Avançados de Avaliação da Maturação das Uvas*. Oeiras: SVRL, 2012. Comunicação apresentada no “Simpósio Vitivinícola da Região de Lisboa, Oeiras, 2012”.

Martins, R.C.; Lopes, V. V.; Silva-Ferreira, A. C. (2010) *Facing the Complexity of Grapes Quality Management and Delivering an Highthroughput Device: VinePAT*. International IVIF - Congress.

Mayer D.G.; Butler D.G., (1993). *Statistical validation*. Ecol. Model. 68: 21-32.

Nedbal, L.; Whitmarsh, J. (2004). *Chlorophyll a Fluorescence. A signature of Photosynthesis*, G.C. Papageorgiou and Govindjee (Eds.), Springer, Dordrecht, 389.

OIV, (2009), *Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins et des moûts*. Ed. Organisation Internationale de la Vigne et du Vin, Paris.

OIV, (2011), *Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins et des moûts*. Ed. Organisation Internationale de la Vigne et du Vin, Paris.

Ortega - Regules, A.; Romero-Cascales, I.; Ros-García, J. M.; López.Roca, J. M. Gómez-Plaza, E. (2006). *A First Approach Towards the Relationship Between Grapes Skin Cell Wall Composition and Antocyanin Extrability*. Analytica Chimica Acta, 563: 26 - 32.

Palacios, J. C. (1986). *Evolucion de la maduración e índices de madurez en vides de la Rioja*. I.E.R., 8.

Papageorgiou, G.; Govindjee (2004) *Advances in Photosynthesis and Respiration, Vol. 19; Chlorophyll Fluorescence a Signature of Photosynthesis*. Kluwer Academic Publishers, Netherlands pp. 321-362.

Pérez-Magariño, S.; González-San José, M. (2002). *Physico-chemical parameters justifying the vintage qualification in wines from Spanish Protected Designation of Origin*. European food research and technology, 214: 444-448.

Pérez-Magariño, S.; González-San José, M. (2004). *Evolution of Flavanols, Antocyanins and Their Derivatives During the Aging of Red Wines Elaborated From Grapes Harvested at Different Stages of Ripening*. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 52: 1181 - 1189.

Pérez-Magariño, S.; González-San José, M. (2006). *Polyphenols and color variability of red wines made from grapes harvested at different ripeness grade*. Food Chemistry, 96: 197-208.

Pimenta, A. J. G. (2010). *Visão Hiperespectral em Contexto Vitivinícola*. Tese de Mestrado em Eng. Electrotécnica e de Computadores, Universidade de Trás-os-Monste e Alto Douro.

Peynaud, E. (1989). *Enologia Pratica*. Madrid: Mundi-prensa.

Reynier, A. (1986). *Manual de viticultura*. Publicações Europa-América.

Ribéreau-Gayon, J.; Peynaud, E.; Ribéreau, P., Sudraud, P. (1972). *Traité d'Oenologie*. Dunod, Paris

Ribéreau-Gayon, P. G. (1986). *Phenolics in grapes and wine. Proceedings of the sixth Australian wine industry technical conference*. Adelaide, South Australia: Terry Lee. pp. 247-256.

Ribéreau-Gayon, P.; Glories, P.; Maujean, A.; Dubourdieu, D. (2006). *Handbook of Enology, Volume 2 - The Chemistry of Wine, Stabilization and Treatments*. West Sussex, England: John Wiley and Sons, Ltd.

Segade, S. R.; Rolle, L.; Gerbi, V.; Orriols, I. (2008). *Phenolic ripeness assessment of grape skin by texture analysis*. Journal of Food Composition and Analysis, 644 - 649.

Robredo, L. J. S. (1991). *Biochemical events during ripening of grape berries*. Italian journal of food science, 3: 173-180.

Santos, A. O.; Wample, R. L.; Sachidhanantham, S.; Kaye, O. (2012) *Grape Quality Mapping for Vineyard Differential Harvesting*. Brazilian Archives of Biology and Technology, 55(2): 193 – 204.

Sarmiento, A.M.L.F. (1969). *Elementos Para a Elaboração Do Plano De Trabalho Na Exploração Agrícola Da Tapada Da Ajuda*. Relatório Final do Curso de Engenheiro Agrónomo. ISA/UTL, Lisboa,

Singleton, V.L. (1987). *Oxygen with phenols and related reactions in must, wines and model systems, observations and practical implications*. American Journal of Enology and Viticulture 38: 69-77.

Teixeira, A.; Eiras-Dias, J.; Castellarin, S. D.; Gerós, H. (2013) *Berry Phenolics of Grapevines under Challenging Environments*. International Journal of Molecular Sciences, 14: 18711-18739; doi: 10.3390/ijms140918711.

Tomaz, F. O. N. (2013). *Estudo da evolução dos compostos da uva ao longo da maturação em clima semi-árido: castas Cabernet Sauvignon, Aragonez e Alicante Bouschet*. Tese de Mestrado em Viticultura e Enologia, Universidade Técnica de Lisboa, Universidade do Porto.

Tuccio, L.; Remorini, D.; Pinelli, P.; Fierini, E.; Tonutti, P.; Scalabrelli, G.; Agati, G. (2011). *Rapid and non-destructive method to assess in the vineyard grape berry anthocyanins under different seasonal and water conditions*, Australian Society of Viticulture and Oenology Inc.,17: 181-189; doi: 10.1111/j.1755-0238.2011.00139.x

Trevisan, M. G.; Poppi, R. J.; (2006) *Química Analítica de Processos*, Quimica Nova, 29(5): 1065-1071.



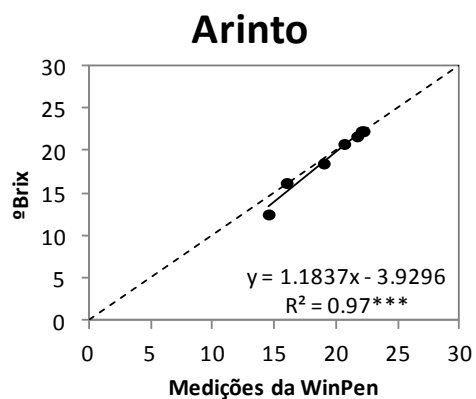
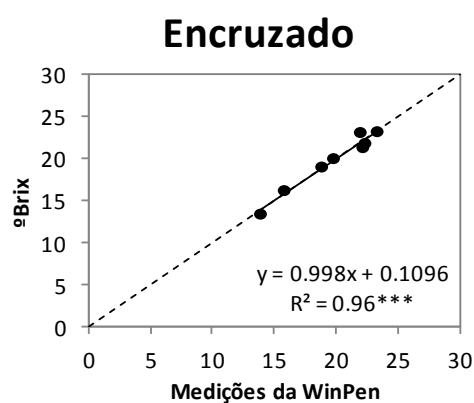
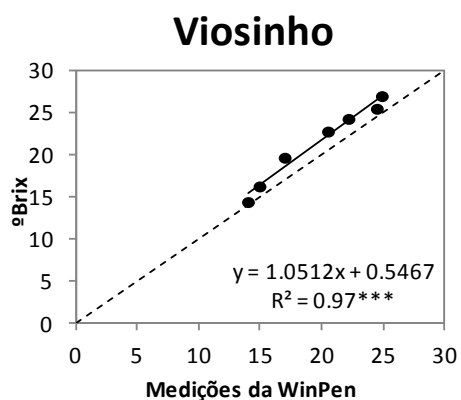
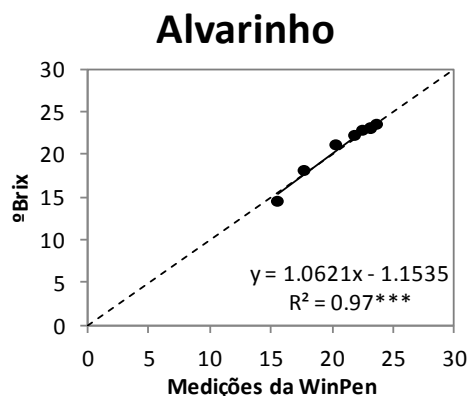
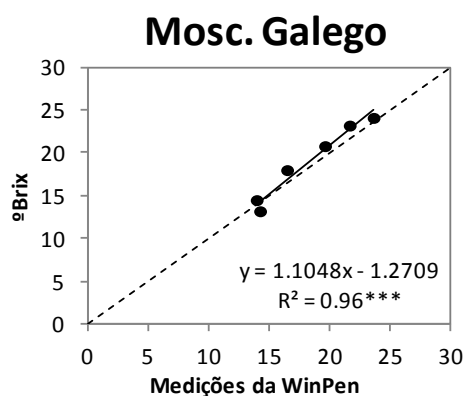
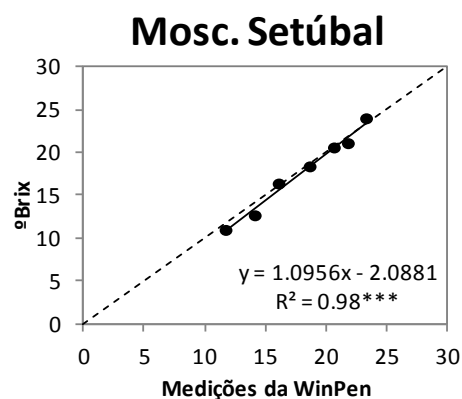
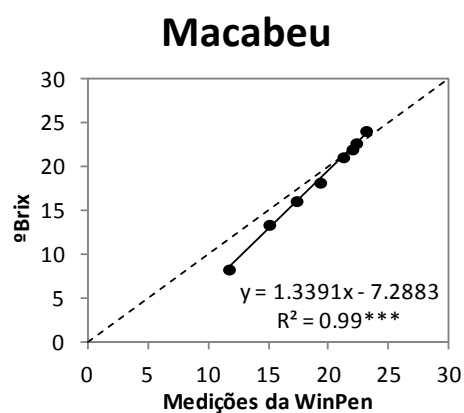
## Anexos

## Anexo 1

Modelos, para os açúcares ( $^{\circ}\text{Brix}$ ), que obtiveram as melhores pontuações para as diferentes castas brancas em condições de campo (MAE – Erro Médio Absoluto; RMSE Erro Quadrático Médio; ME – Coeficiente de Eficiência do Modelo; MA%E – Erro Percentual Médio; Sig. – Nível Significância: \*\*\* - significativo ao nível de 0.001;  $R^2$  – Coeficiente de Determinação).

Variedades	Modelo	MAE	RMSE	ME	MA%E	$R^2$	Sig.	Pontuações
<b>Macabeu</b>	Brix ( $^{\circ}\text{B}$ ) V101	1.14	1.54	0.91	9.43	1.00	***	2.69
	Brix ( $^{\circ}\text{B}$ ) V105	1.25	1.61	0.90	10.11	0.99	***	2.89
	Brix ( $^{\circ}\text{B}$ ) V104	1.29	1.75	0.88	10.77	0.99	***	3.06
	Brix ( $^{\circ}\text{B}$ ) V115	1.35	1.69	0.89	10.71	0.99	***	3.07
	Brix ( $^{\circ}\text{B}$ ) V109	1.32	1.74	0.88	10.78	0.99	***	3.08
<b>Moscatel Galego</b>	Brix ( $^{\circ}\text{B}$ ) V101	1.01	1.10	0.93	5.56	0.96	***	2.19
	Brix ( $^{\circ}\text{B}$ ) V113	1.10	1.20	0.91	5.81	0.97	***	2.38
	Brix ( $^{\circ}\text{B}$ ) V97	1.16	1.33	0.90	6.05	0.96	***	2.60
	Brix ( $^{\circ}\text{B}$ ) V109	1.16	1.37	0.89	6.17	0.94	**	2.70
	Brix ( $^{\circ}\text{B}$ ) V102	1.19	1.38	0.89	6.19	0.95	***	2.70
<b>Moscatel de Setúbal</b>	Brix ( $^{\circ}\text{B}$ ) V101	0.62	0.75	0.97	4.09	0.98	***	1.39
	Brix ( $^{\circ}\text{B}$ ) V113	0.64	0.81	0.97	4.25	0.98	***	1.47
	Brix ( $^{\circ}\text{B}$ ) V97	0.68	0.79	0.97	3.94	0.98	***	1.51
	Brix ( $^{\circ}\text{B}$ ) V103	0.75	0.93	0.95	4.89	0.99	***	1.70
	Brix ( $^{\circ}\text{B}$ ) V107	0.75	0.93	0.95	4.61	0.97	***	1.73
<b>Alvarinho</b>	Brix ( $^{\circ}\text{B}$ ) V102	0.41	0.53	0.97	2.21	0.97	***	0.97
	Brix ( $^{\circ}\text{B}$ ) V111	0.43	0.52	0.97	2.23	0.98	***	0.98
	Brix ( $^{\circ}\text{B}$ ) V115	0.46	0.55	0.97	2.38	0.97	***	1.04
	Brix ( $^{\circ}\text{B}$ ) V103	0.44	0.58	0.96	2.41	0.96	***	1.05
	Brix ( $^{\circ}\text{B}$ ) V116	0.45	0.58	0.96	2.19	0.97	***	1.06
<b>Viosinho</b>	Brix ( $^{\circ}\text{B}$ ) V103	1.56	1.73	0.85	7.21	0.97	***	3.37
	Brix ( $^{\circ}\text{B}$ ) V101	1.71	1.87	0.82	7.72	0.98	***	3.64
	Brix ( $^{\circ}\text{B}$ ) V102	1.70	1.88	0.82	7.79	0.97	***	3.69
	Brix ( $^{\circ}\text{B}$ ) V105	1.70	1.89	0.82	7.72	0.97	***	3.69
	Brix ( $^{\circ}\text{B}$ ) V118	1.73	1.91	0.81	7.94	0.97	***	3.74
<b>Encruzado</b>	Brix ( $^{\circ}\text{B}$ ) V101	0.49	0.60	0.97	2.48	0.97	***	1.12
	Brix ( $^{\circ}\text{B}$ ) V104	0.50	0.70	0.95	2.72	0.97	***	1.24
	Brix ( $^{\circ}\text{B}$ ) V103	0.54	0.70	0.95	2.82	0.96	***	1.29
	Brix ( $^{\circ}\text{B}$ ) V107	0.56	0.68	0.96	2.97	0.96	***	1.29
	Brix ( $^{\circ}\text{B}$ ) V110	0.52	0.73	0.95	2.84	0.96	***	1.30
<b>Arinto</b>	Brix ( $^{\circ}\text{B}$ ) V113	0.45	0.83	0.94	3.17	0.97	***	1.31
	Brix ( $^{\circ}\text{B}$ ) V96	0.48	0.82	0.94	3.31	0.99	***	1.32
	Brix ( $^{\circ}\text{B}$ ) V118	0.51	0.87	0.94	3.48	0.97	***	1.42
	Brix ( $^{\circ}\text{B}$ ) V120	0.51	0.87	0.94	3.48	0.97	***	1.42
	Brix ( $^{\circ}\text{B}$ ) V101	0.52	0.88	0.93	3.51	0.97	***	1.43

Gráficos com o melhor modelo para cada casta branca em condições de campo, para o parâmetro açúcares (Brix). A diagonal a tracejado representa a recta 1:1.

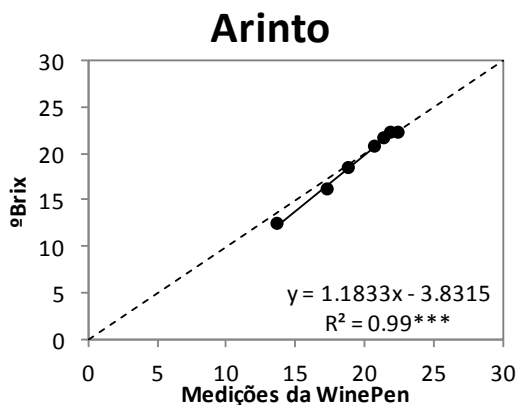
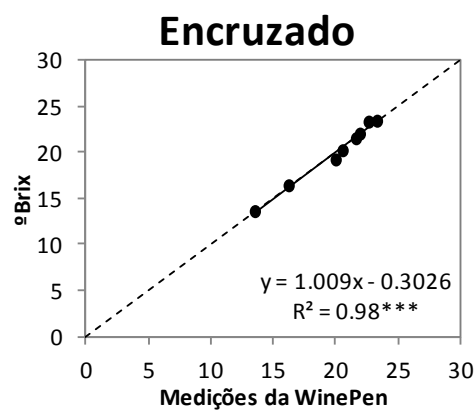
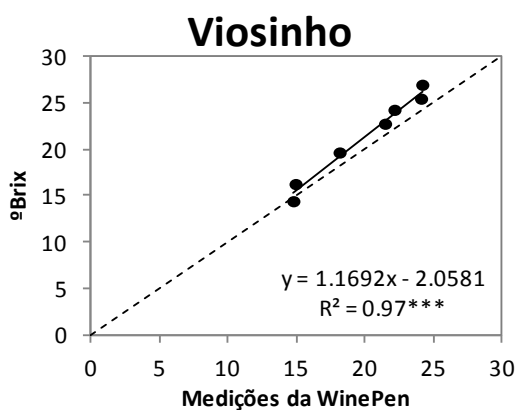
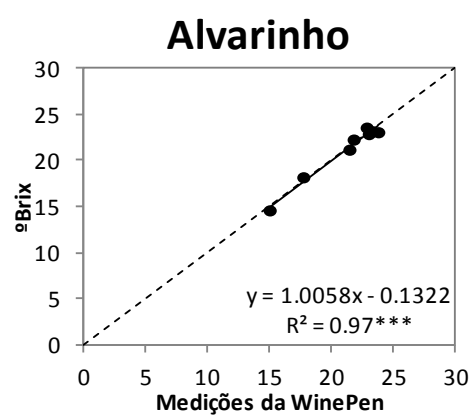
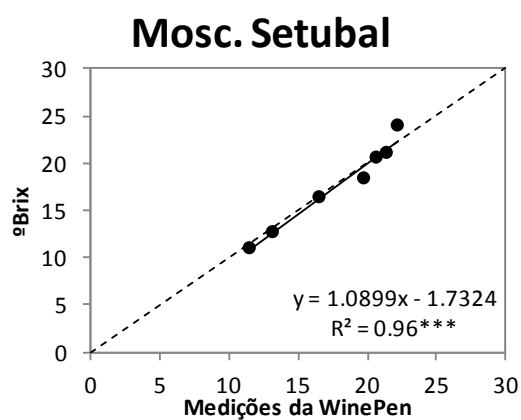
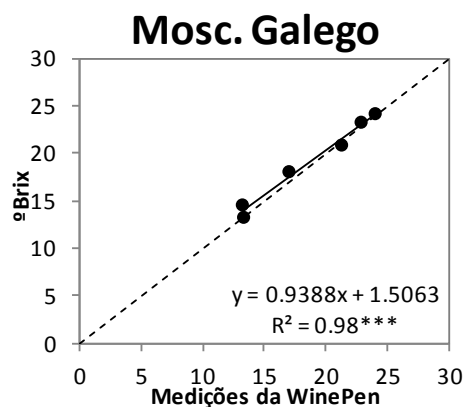
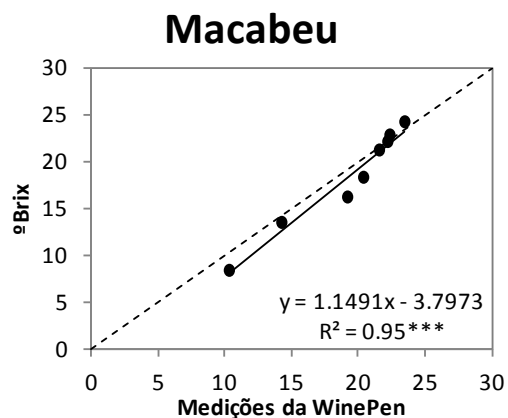


## Anexo 2

Modelos, para os açúcares (°Brix), que obtiveram as melhores pontuações para as diferentes castas brancas em condições de laboratório (MAE – Erro Médio Absoluto; RMSE – Erro Quadrático Médio; ME – Coeficiente de Eficiência do Modelo; MA%E – Erro Percentual Médio; Sig. – Nível Significância: \*\*\* - significativo ao nível de 0.001;  $R^2$  – Coeficiente de Determinação).

Variedade	Modelo	MAE	RMSE	ME	MA%E	$R^2$	sig	Pontuações
<b>Macabeu</b>	Brix (°B) V60	1.20	1.55	0.91	8.49	0.96	***	2.88
	Brix (°B) V33	1.29	1.74	0.88	9.35	0.94	***	3.23
	Brix (°B) V37	1.37	1.72	0.88	9.66	0.94	***	3.28
	Brix (°B) V34	1.37	1.72	0.88	9.22	0.94	***	3.30
	Brix (°B) V36	1.38	1.75	0.88	9.69	0.94	***	3.33
<b>Moscatel Galego</b>	Brix (°B) V60	0.56	1.93	0.78	3.27	0.98	***	2.53
	Brix (°B) V33	0.55	2.12	0.73	3.04	0.99	***	2.70
	Brix (°B) V34	0.63	2.11	0.74	3.54	0.98	***	2.79
	Brix (°B) V36	0.68	2.18	0.72	3.78	0.98	***	2.93
	Brix (°B) V35	0.70	2.26	0.70	3.88	0.98	***	3.01
<b>Moscatel de Setúbal</b>	Brix (°B) V60	0.65	2.00	0.79	3.58	0.96	***	2.74
	Brix (°B) V33	0.69	2.19	0.75	3.65	0.96	***	3.01
	Brix (°B) V34	0.75	2.19	0.75	4.13	0.96	***	3.06
	Brix (°B) V36	0.78	2.29	0.72	4.46	0.95	***	3.21
	Brix (°B) V35	0.84	2.37	0.70	4.88	0.96	***	3.34
<b>Alvarinho</b>	Brix (°B) V60	0.42	1.93	0.58	2.04	0.97	***	2.41
	Brix (°B) V33	0.42	2.10	0.50	2.08	0.97	***	2.59
	Brix (°B) V36	0.40	2.18	0.46	1.93	0.98	***	2.64
	Brix (°B) V34	0.45	2.11	0.49	2.13	0.97	***	2.65
	Brix (°B) V35	0.46	2.27	0.41	2.23	0.97	***	2.80
<b>Viosinho</b>	Brix (°B) V60	1.46	2.61	0.65	6.63	0.98	***	4.16
	Brix (°B) V33	1.45	2.75	0.61	6.55	0.98	***	4.27
	Brix (°B) V35	1.42	2.90	0.57	6.46	0.97	***	4.44
	Brix (°B) V36	1.57	2.91	0.56	7.23	0.96	***	4.64
	Brix (°B) V34	1.68	2.91	0.56	7.62	0.97	***	4.71
<b>Encruzado</b>	Brix (°B) V60	0.28	2.48	0.41	1.39	0.98	***	2.80
	Brix (°B) V33	0.26	2.60	0.35	1.30	0.99	***	2.90
	Brix (°B) V35	0.35	2.75	0.27	1.74	0.98	***	3.16
	Brix (°B) V36	0.39	2.76	0.27	2.03	0.98	***	3.21
	Brix (°B) V37	0.34	2.85	0.22	1.77	0.99	***	3.22
<b>Arinto</b>	Brix (°B) V60	0.50	2.72	0.37	3.16	0.99	***	3.25
	Brix (°B) V33	0.52	2.86	0.31	3.26	0.99	***	3.39
	Brix (°B) V37	0.45	3.12	0.17	2.88	0.99	***	3.60
	Brix (°B) V35	0.55	3.03	0.22	3.56	0.99	***	3.61
	Brix (°B) V36	0.61	3.05	0.21	3.80	0.99	***	3.71

Gráficos com o melhor modelo para cada casta branca em condições de laboratório, para o parâmetro açúcares (°Brix). A diagonal a tracejado representa a recta 1:1.

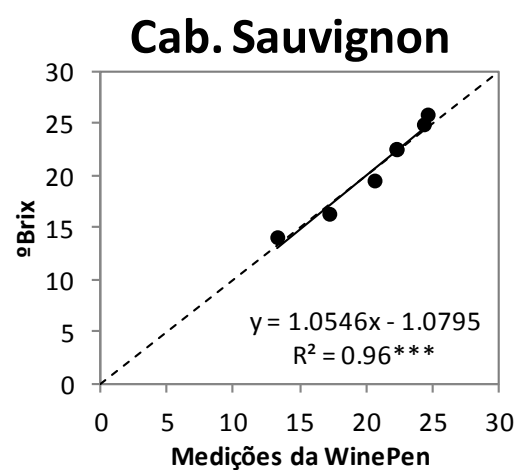
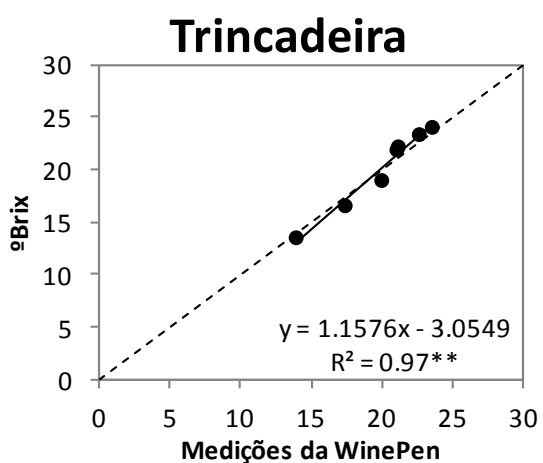
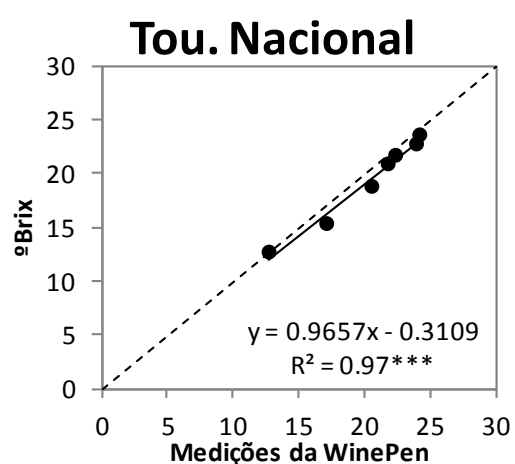
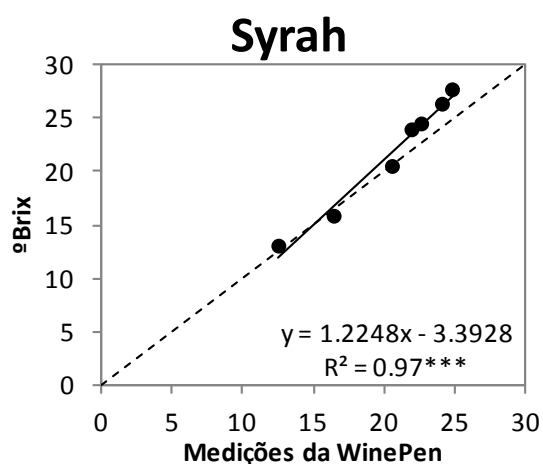


### Anexo 3

Modelos, para os açúcares (°Brix), que obtiveram as melhores pontuações para as diferentes castas tintas em condições de campo (MAE – Erro Médio Absoluto; RMSE Erro Quadrático Médio; ME – Coeficiente de Eficiência do Modelo; MA%E – Erro Percentual Médio; Sig. – Nível Significância: \*\*\* - significativo ao nível de 0.001, \*\* - significância ao nível de 0.01; R<sup>2</sup> – Coeficiente de Determinação).

Variedades	Modelo	MAE	RMSE	ME	MA%E	R <sup>2</sup>	sig	Pontuações
<b>Syrah</b>	Brix (°B) V103	0.32	0.81	0.89	6.03	0.98	***	1.16
	Brix (°B) V104	0.33	0.82	0.89	6.20	0.97	***	1.18
	Brix (°B) V101	0.33	0.86	0.87	6.03	0.98	***	1.21
	Brix (°B) V113	0.33	0.88	0.87	5.91	0.98	***	1.23
	Brix (°B) V109	0.35	0.87	0.87	6.62	0.97	***	1.26
<b>Touriga Nacional</b>	Brix (°B) V105	1.01	1.17	0.90	5.30	0.98	***	2.23
	Brix (°B) V101	1.08	1.18	0.90	5.71	0.98	***	2.29
	Brix (°B) V111	1.07	1.19	0.90	5.65	0.98	***	2.31
	Brix (°B) V115	1.07	1.21	0.90	5.64	0.98	***	2.33
	Brix (°B) V113	1.08	1.22	0.89	5.70	0.98	***	2.35
<b>Trincadeira</b>	Brix (°B) V103	0.75	0.78	0.95	3.84	0.97	**	1.58
	Brix (°B) V101	0.75	0.83	0.95	3.66	0.96	**	1.65
	Brix (°B) V113	0.86	0.91	0.94	4.33	0.96	**	1.84
	Brix (°B) V115	0.83	0.92	0.93	4.26	0.95	**	1.84
	Brix (°B) V116	0.83	0.98	0.93	4.15	0.93	**	1.94
<b>Cabernet Sauvignon</b>	Brix (°B) V113	0.69	0.80	0.96	3.55	0.96	***	1.55
	Brix (°B) V101	0.72	0.83	0.96	3.76	0.96	***	1.62
	Brix (°B) V107	0.78	0.89	0.95	4.07	0.95	***	1.74
	Brix (°B) V103	0.80	0.90	0.95	4.04	0.96	***	1.78
	Brix (°B) V97	0.79	0.93	0.95	4.14	0.95	***	1.81

Gráficos com o melhor modelo para cada casta tinta em condições de campo, para o parâmetro açúcares (°Brix). A diagonal a tracejado representa a recta 1:1.

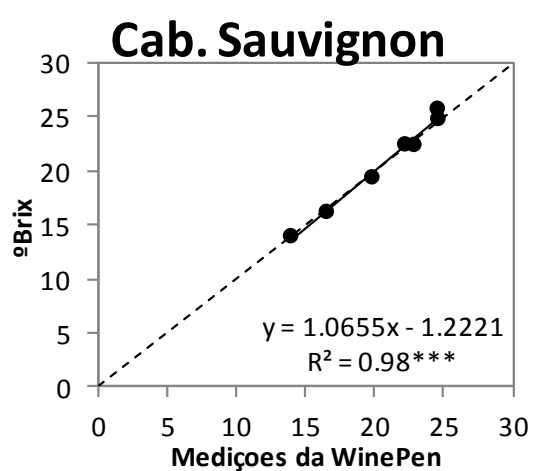
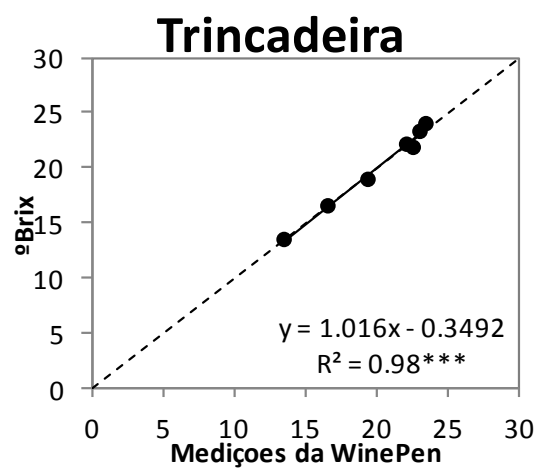
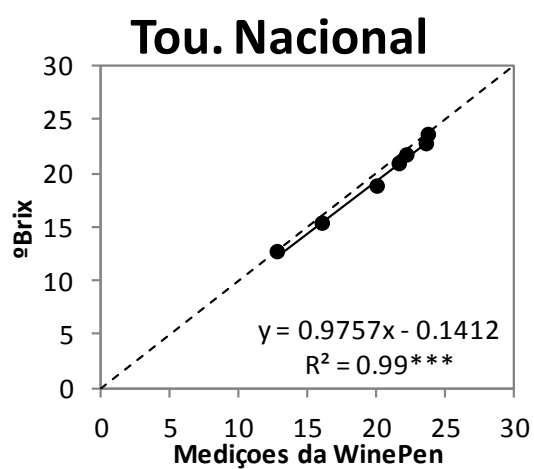
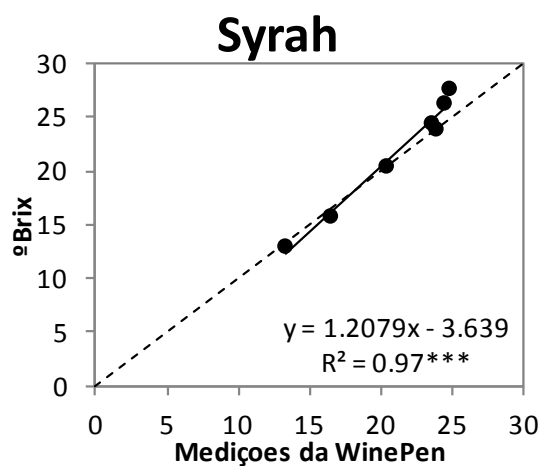


Modelos, para os açúcares (°Brix), que obtiveram as melhores pontuações para as diferentes castas tintas em condições de laboratório (MAE – Erro Médio Absoluto; RMSE Erro Quadrático Médio; ME – Coeficiente de Eficiência do Modelo; MA%E – Erro Percentual Médio; Sig. – Nível Significância: \*\*\* - significativo ao nível de 0.001;  $R^2$  – Coeficiente de Determinação).

Variedades	Modelo	MAE	RMSE	ME	MA%E	$R^2$	Sig	Pontuação
<b>Syrah</b>	Brix (°B) V35	0.97	0.66	0.93	4.06	0.97	***	1.67
	Brix (°B) V60	1.00	0.66	0.93	4.04	0.98	***	1.69
	Brix (°B) V36	1.05	0.69	0.92	4.46	0.97	***	1.79
	Brix (°B) V33	1.04	0.71	0.91	4.26	0.97	***	1.81
	Brix (°B) V37	1.09	0.71	0.91	4.53	0.98	***	1.84
<b>Touriga Nacional</b>	Brix (°B) V33	0.63	0.73	0.96	3.25	0.99	***	1.37
	Brix (°B) V35	0.77	0.82	0.95	4.16	0.99	***	1.60
	Brix (°B) V37	0.78	0.84	0.95	4.09	0.99	***	1.63
	Brix (°B) V34	0.77	0.86	0.95	4.06	0.99	***	1.65
	Brix (°B) V36	0.82	0.87	0.95	4.32	0.99	***	1.70
<b>Trincadeira</b>	Brix (°B) V37	0.29	0.39	0.99	1.34	0.99	***	0.69
	Brix (°B) V60	0.36	0.41	0.99	1.77	0.99	***	0.78
	Brix (°B) V33	0.35	0.46	0.98	1.69	0.98	***	0.83
	Brix (°B) V36	0.41	0.48	0.98	1.99	0.98	***	0.90
	Brix (°B) V35	0.42	0.49	0.98	2.07	0.99	***	0.92
<b>Cabernet Sauvignon</b>	Brix (°B) V37	0.42	0.55	0.98	1.86	0.99	***	0.98
	Brix (°B) V60	0.48	0.60	0.98	2.24	0.98	***	1.10
	Brix (°B) V34	0.48	0.69	0.97	2.12	0.98	***	1.19
	Brix (°B) V35	0.53	0.68	0.97	2.40	0.98	***	1.24
	Brix (°B) V33	0.49	0.77	0.96	2.13	0.96	***	1.31



Gráficos com o melhor modelo para cada casta tinta em condições de laboratório, para o parâmetro açúcares (°Brix). A diagonal a tracejado representa a recta 1:1.



#### Anexo 4

Modelos, para a acidez total, que obtiveram as melhores pontuações para as diferentes castas brancas em condições de campo (MAE – Erro Médio Absoluto; RMSE Erro Quadrático Médio; ME – Coeficiente de Eficiência do Modelo; MA%E – Erro Percentual Médio; Sig. – Nível Significância: \*\*\* - significativo ao nível de 0.001, \*\* - significância ao nível de 0.01; R<sup>2</sup> – Coeficiente de Determinação).

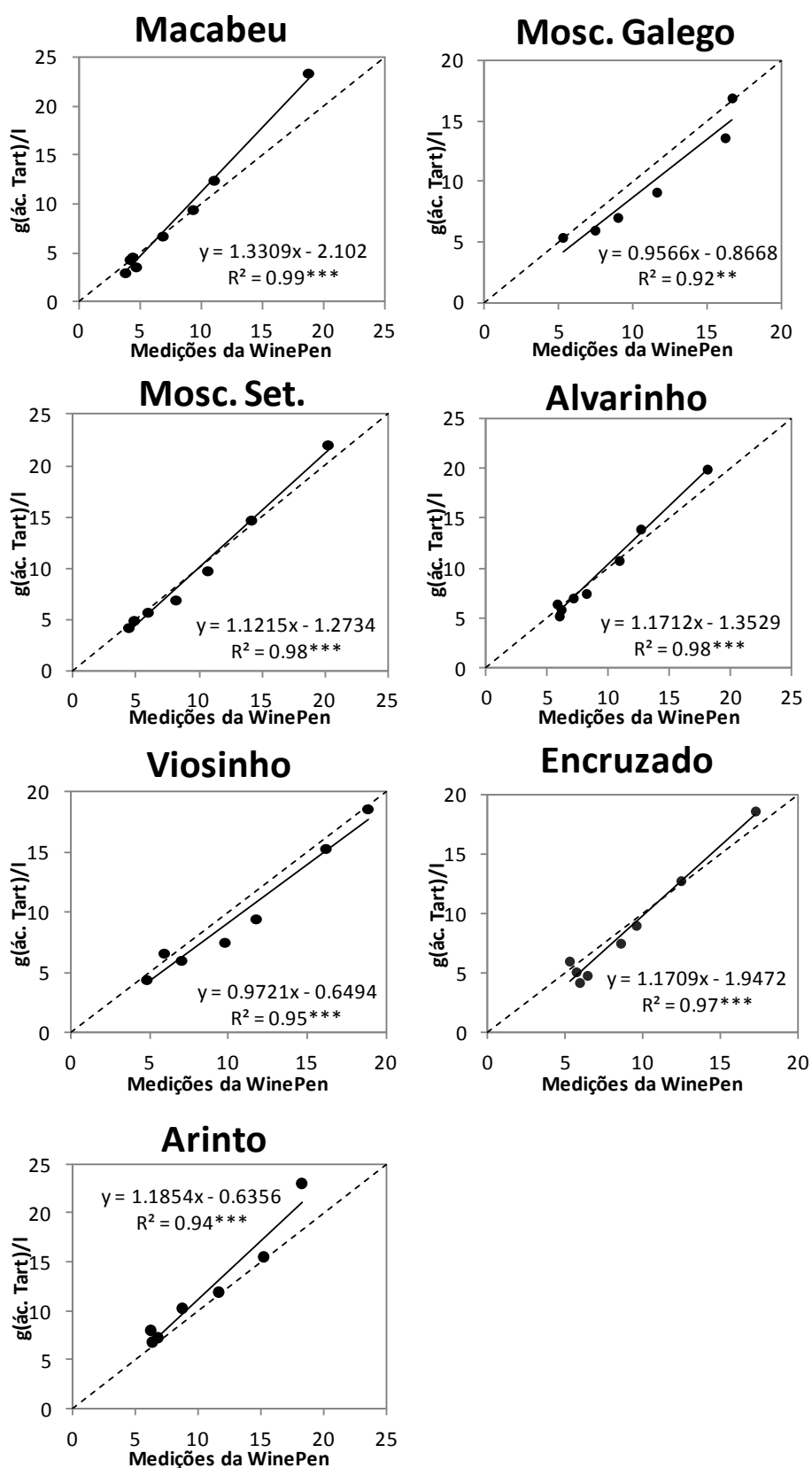
Variedades	Modelo	MAE	RMSE	ME	MA%E	R <sup>2</sup>	sig	Pontuações
<b>Macabeu</b>	Acids (g/L) V36	1.06	1.77	0.92	12.41	0.99	***	2.85
	Acids (g/L) V24	1.08	1.76	0.92	12.19	0.99	***	2.86
	Acids (g/L) V37	1.07	1.77	0.92	13.28	0.99	***	2.87
	Acids (g/L) V17	1.09	1.77	0.92	12.99	0.99	***	2.88
	Acids (g/L) V19	1.13	1.77	0.92	14.02	1.00	***	2.90
<b>Moscatel Galego</b>	Acids (g/L) V22	1.47	1.77	0.83	16.90	0.93	**	3.48
	Acids (g/L) V14	1.68	2.02	0.77	20.23	0.93	**	3.97
	Acids (g/L) V37	1.70	2.07	0.76	19.73	0.93	**	4.07
	Acids (g/L) V38	1.71	2.05	0.76	20.17	0.92	**	4.10
	Acids (g/L) V19	1.68	2.03	0.77	18.66	0.90	**	4.14
<b>Mostacel de Setúbal</b>	Acids (g/L) V21	0.73	0.94	0.98	7.42	0.99	***	1.69
	Acids (g/L) V19	0.72	1.04	0.97	7.44	0.99	***	1.77
	Acids (g/L) V31	0.79	1.07	0.97	8.29	0.99	***	1.88
	Acids (g/L) V35	0.83	1.12	0.97	8.42	0.99	***	1.98
	Acids (g/L) V29	0.86	1.14	0.96	9.06	0.99	***	2.03
<b>Alvarinho</b>	Acids (g/L) V23	0.70	0.91	0.96	7.21	0.99	***	1.64
	Acids (g/L) V31	0.74	0.91	0.96	7.73	0.98	***	1.68
	Acids (g/L) V33	0.77	0.91	0.96	8.03	0.98	***	1.71
	Acids (g/L) V29	0.78	1.01	0.95	7.75	0.98	***	1.82
	Acids (g/L) V20	0.78	1.08	0.95	7.39	0.99	***	1.89
<b>Viosinho</b>	Acids (g/L) V27	1.13	1.38	0.92	14.28	0.96	***	2.62
	Acids (g/L) V25	1.14	1.40	0.92	14.32	0.97	***	2.62
	Acids (g/L) V32	1.16	1.43	0.91	13.77	0.96	***	2.70
	Acids (g/L) V22	1.16	1.41	0.92	14.04	0.95	***	2.70
	Acids (g/L) V30	1.13	1.46	0.91	13.72	0.95	***	2.72
<b>Encruzado</b>	Acids (g/L) V31	1.00	1.12	0.94	16.29	0.97	***	2.19
	Acids (g/L) V20	1.04	1.25	0.93	18.24	0.97	***	2.36
	Acids (g/L) V33	1.07	1.27	0.93	16.84	0.97	***	2.41
	Acids (g/L) V19	1.10	1.28	0.92	18.44	0.97	***	2.45
	Acids (g/L) V21	1.14	1.30	0.92	18.98	0.97	***	2.52
<b>Arinto</b>	Acids (g/L) V31	1.30	1.99	0.86	10.16	0.94	***	3.48
	Acids (g/L) V21	1.37	2.10	0.85	9.43	0.97	***	3.59
	Acids (g/L) V14	1.28	2.14	0.84	8.63	0.95	***	3.59
	Acids (g/L) V24	1.23	2.22	0.83	7.73	0.94	***	3.65
	Acids (g/L) V38	1.31	2.21	0.83	8.44	0.96	***	3.68

Modelos, para a acidez total, que obtiveram as melhores pontuações para as diferentes castas brancas em condições de laboratório (MAE – Erro Médio Absoluto; RMSE Erro Quadrático Médio; ME – Coeficiente de Eficiência do Modelo; MA%E – Erro Percentual Médio; Sig. – Nível Significância: \*\*\* - significativo ao nível de 0.001;  $R^2$  – Coeficiente de Determinação).

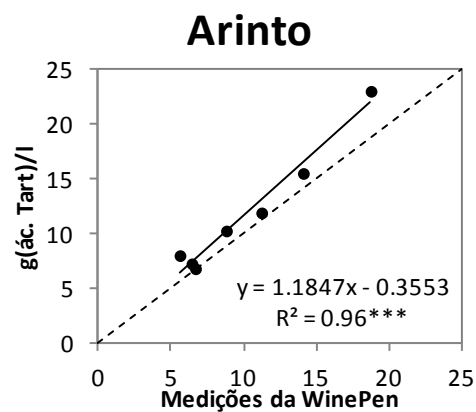
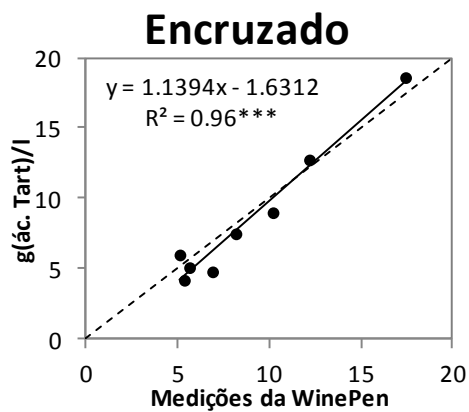
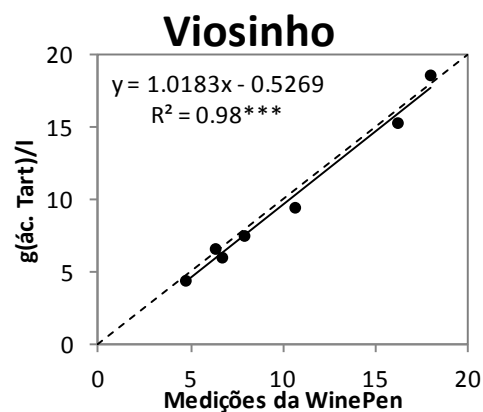
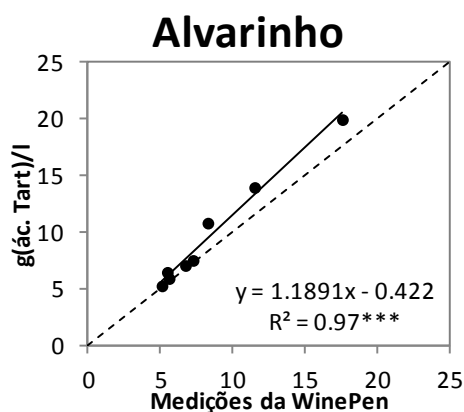
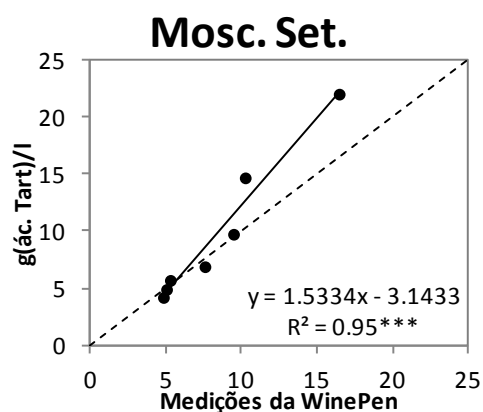
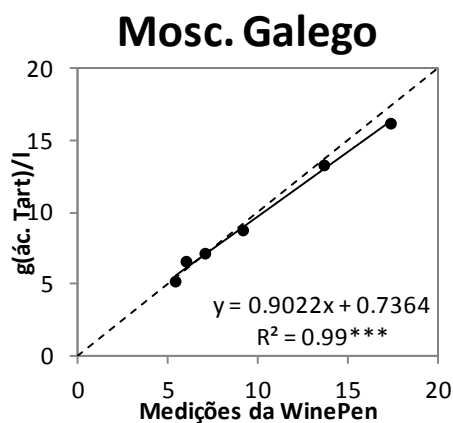
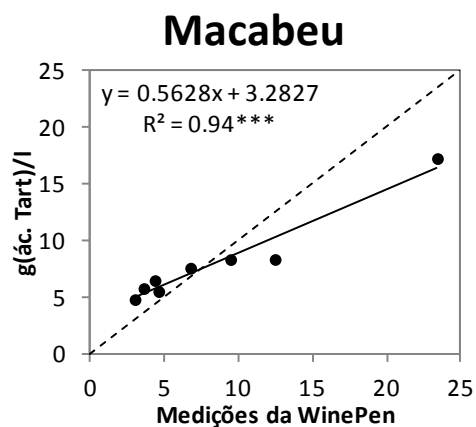
Variedades	Modelo	MAE	RMSE	ME	MA%E	$R^2$	Sig.	Pontuações
<b>Macabeu</b>	Acids (g/L) V25	2.41	2.95	0.79	34.43	0.95	***	5.66
	Acids (g/L) V33	2.17	3.29	0.74	22.17	0.96	***	5.66
	Acids (g/L) V19	2.27	3.28	0.74	24.87	0.97	***	5.73
	Acids (g/L) V22	2.21	3.33	0.73	23.22	0.96	***	5.78
	Acids (g/L) V28	2.45	3.07	0.77	33.54	0.95	***	5.78
<b>Moscatel Galego</b>	Acids (g/L) V29	0.45	0.56	0.98	4.66	0.99	***	1.02
	Acids (g/L) V15	0.62	0.67	0.98	7.55	0.99	***	1.29
	Acids (g/L) V20	0.64	0.71	0.97	7.41	0.98	***	1.37
	Acids (g/L) V19	0.63	0.79	0.97	7.13	0.99	***	1.43
	Acids (g/L) V35	0.68	0.77	0.97	8.37	1.00	***	1.46
<b>Mostacel de Setúbal</b>	Acids (g/L) V20	1.74	2.74	0.79	13.31	0.96	***	4.67
	Acids (g/L) V28	1.87	2.70	0.80	16.94	0.95	***	4.80
	Acids (g/L) V40	1.87	2.70	0.80	16.94	0.95	***	4.80
	Acids (g/L) V16	1.88	2.75	0.79	15.87	0.95	***	4.89
	Acids (g/L) V27	1.92	2.77	0.79	17.04	0.93	***	5.03
<b>Alvarinho</b>	Acids (g/L) V23	1.17	1.55	0.89	10.54	0.98	***	2.79
	Acids (g/L) V25	1.29	1.85	0.85	10.96	0.97	***	3.24
	Acids (g/L) V28	1.31	1.85	0.85	10.90	0.96	***	3.28
	Acids (g/L) V40	1.31	1.85	0.85	10.90	0.96	***	3.28
	Acids (g/L) V18	1.31	1.89	0.84	10.55	0.97	***	3.32
<b>Viosinho</b>	Acids (g/L) V15	0.62	0.69	0.98	6.98	0.99	***	1.32
	Acids (g/L) V14	0.71	0.78	0.97	8.92	0.98	***	1.53
	Acids (g/L) V29	0.70	0.84	0.97	7.95	0.97	***	1.59
	Acids (g/L) V30	0.78	0.82	0.97	9.58	0.98	***	1.63
	Acids (g/L) V35	0.78	0.83	0.97	9.83	0.98	***	1.64
<b>Encruzado</b>	Acids (g/L) V20	1.04	1.15	0.94	16.34	0.96	***	2.28
	Acids (g/L) V19	1.21	1.40	0.91	19.08	0.96	***	2.72
	Acids (g/L) V29	1.28	1.44	0.90	20.10	0.96	***	2.84
	Acids (g/L) V15	1.27	1.44	0.90	20.16	0.95	***	2.86
	Acids (g/L) V38	1.32	1.48	0.90	20.16	0.96	***	2.93
<b>Arinto</b>	Acids (g/L) V34	1.53	1.99	0.86	12.44	0.97	***	3.65
	Acids (g/L) V27	1.63	2.17	0.84	12.80	0.96	***	3.95
	Acids (g/L) V25	1.67	2.21	0.83	12.60	0.97	***	3.99
	Acids (g/L) V15	1.65	2.33	0.81	12.46	0.96	***	4.16
	Acids (g/L) V20	1.76	2.32	0.81	14.42	0.95	***	4.28

## Anexo 5

Gráficos com o melhor modelo para cada casta branca em condições de campo, para o parâmetro acidez total (g ác. tart./l). A diagonal a tracejado representa a recta 1:1.



Gráficos com o melhor modelo para cada casta branca em condições de laboratório, para o parâmetro acidez total (g ác. tart./l). A diagonal a tracejado representa a recta 1:1.



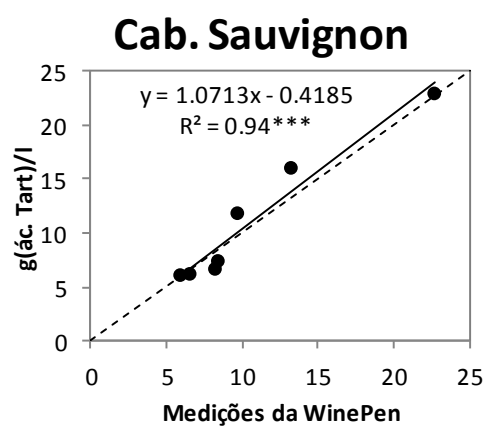
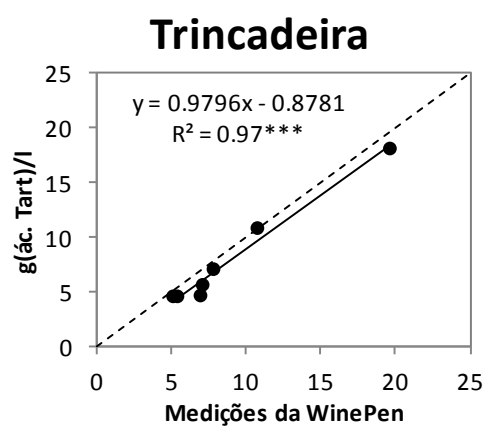
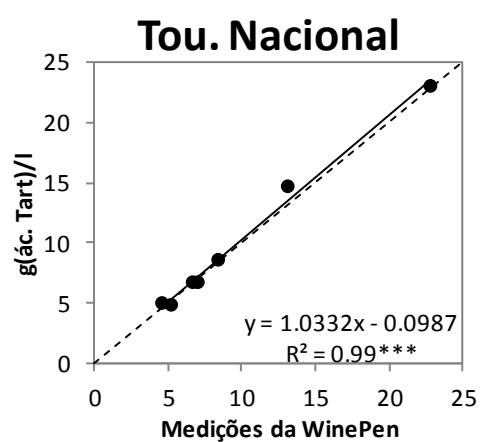
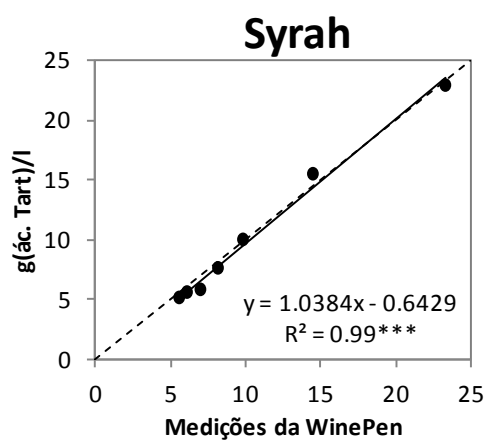
## Anexo 6

Modelos, para a acidez total, que obtiveram as melhores pontuações para as diferentes castas tintas em condições de campo (MAE – Erro Médio Absoluto; RMSE Erro Quadrático Médio; ME – Coeficiente de Eficiência do Modelo; MA%E – Erro Percentual Médio; Sig. – Nível Significância: \*\*\* - significativo ao nível de 0.001;  $R^2$  – Coeficiente de Determinação).

Variedades	Modelo	MAE	RMSE	ME	MA%E	$R^2$	Sig.	Pontuações
<b>Syrah</b>	Acids (g/L) V29	0.59	0.68	0.99	7.69	0.99	***	1.29
	Acids (g/L) V33	0.64	0.70	0.99	8.75	0.99	***	1.36
	Acids (g/L) V21	0.59	0.76	0.98	7.88	0.99	***	1.37
	Acids (g/L) V19	0.68	0.78	0.98	8.85	0.99	***	1.48
	Acids (g/L) V15	0.68	0.82	0.98	8.66	0.99	***	1.52
<b>Touriga Nacional</b>	Acids (g/L) V19	0.43	0.64	0.99	4.85	0.99	***	1.07
	Acids (g/L) V29	0.48	0.72	0.99	5.19	0.99	***	1.22
	Acids (g/L) V31	0.56	0.78	0.98	6.31	0.99	***	1.36
	Acids (g/L) V23	0.55	0.81	0.98	6.06	0.99	***	1.39
	Acids (g/L) V22	0.56	0.82	0.98	6.55	0.98	***	1.40
<b>Trincadeira</b>	Acids (g/L) V21	1.08	1.28	0.92	17.97	0.98	***	2.41
	Acids (g/L) V29	1.14	1.36	0.91	18.36	0.98	***	2.57
	Acids (g/L) V19	1.15	1.42	0.91	18.45	0.97	***	2.64
	Acids (g/L) V38	1.21	1.40	0.91	18.94	0.97	***	2.70
	Acids (g/L) V15	1.26	1.41	0.91	20.38	0.97	***	2.76
<b>Cabernet Sauvignon</b>	Acids (g/L) V29	1.18	1.51	0.94	11.65	0.94	***	2.85
	Acids (g/L) V38	1.19	1.55	0.93	11.16	0.94	***	2.90
	Acids (g/L) V31	1.23	1.53	0.93	11.85	0.95	***	2.90
	Acids (g/L) V21	1.23	1.55	0.93	12.29	0.94	***	2.95
	Acids (g/L) V32	1.15	1.61	0.93	10.78	0.94	***	2.95

## Anexo 7

Gráficos com o melhor modelo para cada casta tinta em condições de campo, para o parâmetro acidez total (g ác. tart./l). A diagonal a tracejado representa a recta 1:1.



## Anexo 8

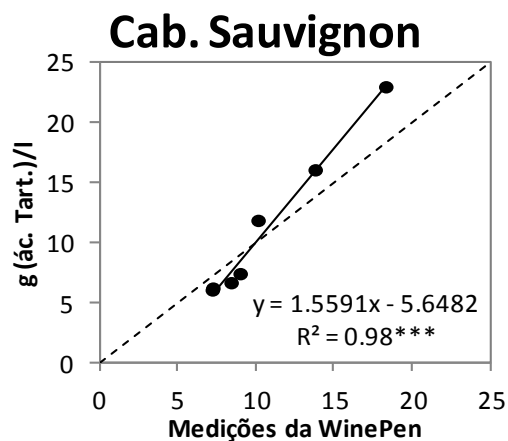
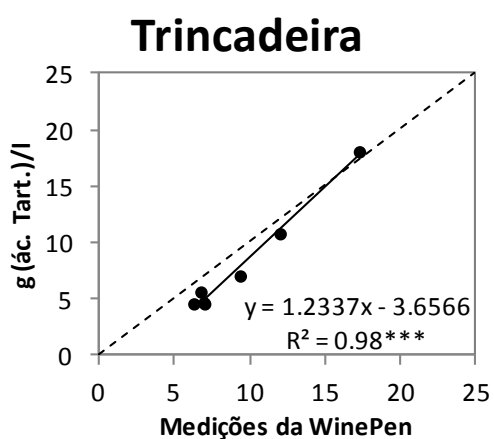
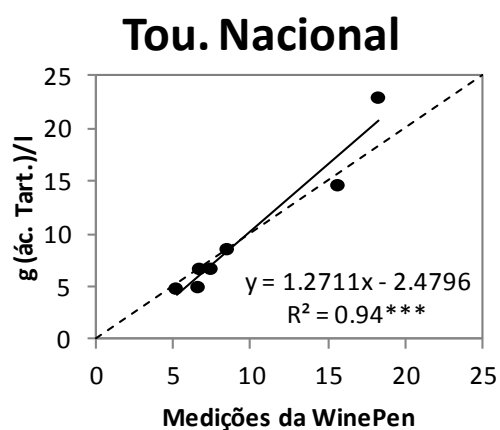
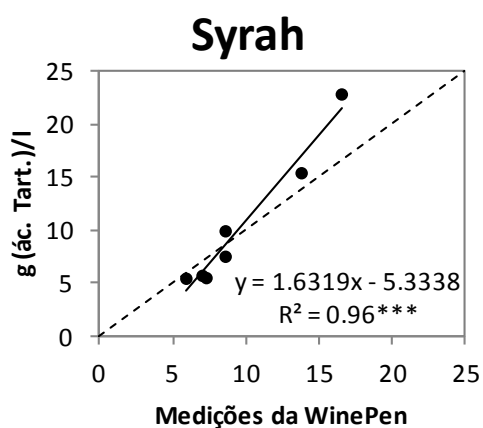
Modelos, para a acidez total, que obtiveram as melhores pontuações para as diferentes castas tintas em condições de campo (MAE – Erro Médio Absoluto; RMSE Erro Quadrático Médio; ME – Coeficiente de Eficiência do Modelo; MA%E – Erro Percentual Médio; Sig. – Nível Significância: \*\*\* - significativo ao nível de 0.001;  $R^2$  – Coeficiente de Determinação).

Variedades	Modelo	MAE	RMSE	ME	MA%E	$R^2$	sig	Pontuações
<b>Syrah</b>	Acids (g/L) V14	1.96	2.70	0.80	17.69	0.96	***	4.85
	Acids (g/L) V22	1.95	2.58	0.82	20.80	0.93	***	4.86
	Acids (g/L) V34	1.98	2.63	0.81	19.19	0.95	***	4.87
	Acids (g/L) V21	1.99	2.65	0.81	19.52	0.94	***	4.93
	Acids (g/L) V33	1.92	2.55	0.82	21.16	0.90	**	4.96
<b>Touriga Nacional</b>	Acids (g/L) V33	1.21	1.94	0.90	11.11	0.95	***	3.33
	Acids (g/L) V21	1.44	2.06	0.89	14.92	0.97	***	3.62
	Acids (g/L) V27	1.47	2.13	0.88	17.06	0.97	***	3.73
	Acids (g/L) V34	1.44	2.19	0.87	15.17	0.97	***	3.73
	Acids (g/L) V22	1.49	2.15	0.88	16.19	0.96	***	3.79
<b>Trincadeira</b>	Acids (g/L) V21	1.70	1.80	0.85	29.67	0.98	***	3.55
	Acids (g/L) V19	1.67	1.81	0.85	26.97	0.97	***	3.58
	Acids (g/L) V29	1.82	1.95	0.82	30.17	0.97	***	3.87
	Acids (g/L) V24	1.85	1.98	0.82	31.99	0.96	***	3.98
	Acids (g/L) V34	1.82	2.02	0.81	31.92	0.95	***	4.05
<b>Cabernet Sauvignon</b>	Acids (g/L) V21	2.03	2.29	0.85	19.41	0.98	***	4.40
	Acids (g/L) V33	2.00	2.37	0.84	20.93	0.92	***	4.73
	Acids (g/L) V18	2.24	2.53	0.82	23.06	0.93	***	5.12
	Acids (g/L) V14	2.24	2.70	0.79	20.25	0.95	***	5.17
	Acids (g/L) V20	2.30	2.58	0.81	23.91	0.94	***	5.17



## Anexo 9

Gráficos com o melhor modelo para cada casta tinta em condições de laboratório, para o parâmetro acidez total (g ác. tart./l). A diagonal a tracejado representa a recta 1:1.



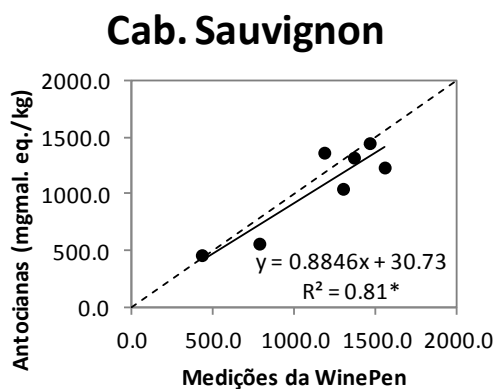
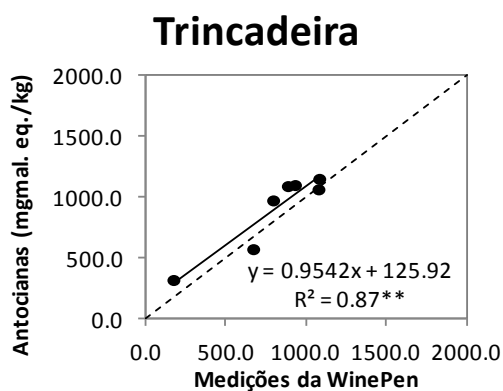
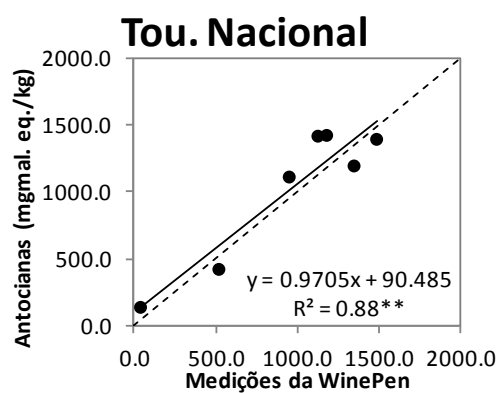
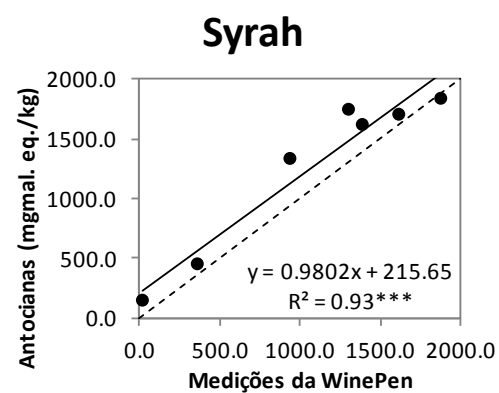
## Anexo 10

Modelos, para as antocianinas, que obtiveram as melhores pontuações em condições de campo (MAE – Erro Médio Absoluto; RMSE Erro Quadrático Médio; ME – Coeficiente de Eficiência do Modelo; MA%E – Erro Percentual Médio; Sig. – Nível Significância: \*\*\* - significativo ao nível de 0.001, \*\* - significância ao nível de 0.01, \* - significância ao nível de 0.05, ns – não significativo; R<sup>2</sup> – Coeficiente de Determinação).

Variedades	Modelo	MAE	RMSE	ME	MA%E	R <sup>2</sup>	sig	Pont.
<b>Syrah</b>	Ant. (mg/kg) V59	204.25	253.45	0.84	26.28	0.93	***	489.88
	Ant. (mg/kg) V67	232.28	271.12	0.82	34.12	0.93	***	543.20
	Ant. (mg/kg) V50	229.03	306.65	0.76	29.50	0.92	***	580.77
	Ant. (mg/kg) V56	267.00	315.27	0.75	26.92	0.95	***	610.09
	Ant. (mg/kg) V49	269.32	313.03	0.76	29.22	0.95	***	616.11
<b>Touriga Nacional</b>	Ant. (mg/kg) V51	162.11	177.29	0.87	23.59	0.88	**	384.14
	Ant. (mg/kg) V49	188.53	238.29	0.76	30.82	0.87	**	490.79
	Ant. (mg/kg) V68	188.53	238.29	0.76	30.82	0.87	**	490.79
	Ant. (mg/kg) V66	192.43	246.03	0.74	20.70	0.87	**	501.98
	Ant. (mg/kg) V53	207.36	220.79	0.79	32.16	0.82	**	518.99
<b>Trincadeira</b>	Ant. (mg/kg) V66	123.24	137.26	0.79	17.26	0.88	**	296.84
	Ant. (mg/kg) V51	139.75	170.40	0.67	23.18	0.84	**	370.32
	Ant. (mg/kg) V58	156.72	177.71	0.64	22.40	0.71	*	471.05
	Ant. (mg/kg) V1	162.32	180.99	0.63	24.67	0.68	*	502.26
	Ant. (mg/kg) V4	162.32	180.99	0.63	24.67	0.68	*	502.26
<b>Cabernet Sauvignon</b>	Ant. (mg/kg) V62	157.08	195.43	0.72	16.76	0.81	*	435.03
	Ant. (mg/kg) V57	214.21	270.01	0.46	25.96	0.78	*	618.71
	Ant. (mg/kg) V49	217.48	257.82	0.51	27.51	0.74	ns	639.46
	Ant. (mg/kg) V68	217.48	257.82	0.51	27.51	0.74	ns	639.46
	Ant. (mg/kg) V56	240.87	292.34	0.37	27.71	0.70	ns	758.19

## Anexo 11

Gráficos com o melhor modelo para cada casta tinta em condições de campo, para o parâmetro antocianinas (mg mal. eq./kg). A diagonal a tracejado representa a recta 1:1.



## Anexo 12

Modelos, para as antocianinas, que obtiveram as melhores pontuações em condições de laboratório (MAE – Erro Médio Absoluto; RMSE Erro Quadrático Médio; ME – Coeficiente de Eficiência do Modelo; MA%E – Erro Percentual Médio; Sig. – Nível Significância: \*\*\* - significativo ao nível de 0.001, \*\* - significância ao nível de 0.01, \* - significância ao nível de 0.05; R<sup>2</sup> – Coeficiente de Determinação).

Variedades	Modelo	MAE	RMSE	ME	MA%E	R <sup>2</sup>	sig	Pont.
<b>Syrah</b>	Ant. (mg/kg) V66	173.55	220.50	0.88	15.78	0.92	***	426.53
	Ant. (mg/kg) V51	186.00	248.47	0.85	18.70	0.95	***	457.13
	Ant. (mg/kg) V60	245.00	280.91	0.80	38.44	0.89	**	590.15
	Ant. (mg/kg) V43	261.99	292.75	0.79	48.36	0.92	***	601.20
	Ant. (mg/kg) V48	253.00	307.11	0.76	21.62	0.93	***	602.59
<b>Touriga Nacional</b>	Ant. (mg/kg) V48	199.58	239.11	0.76	21.37	0.94	***	467.14
	Ant. (mg/kg) V52	220.53	266.20	0.70	36.84	0.92	***	528.37
	Ant. (mg/kg) V60	245.20	282.87	0.66	43.14	0.92	***	576.30
	Ant. (mg/kg) V46	257.59	289.58	0.64	70.57	0.88	**	620.94
	Ant. (mg/kg) V32	262.15	288.52	0.65	72.34	0.85	**	651.07
<b>Trincadeira</b>	Ant. (mg/kg) V43	99.55	130.36	0.81	13.90	0.81	**	284.64
	Ant. (mg/kg) V46	171.73	185.46	0.61	24.92	0.82	**	437.63
	Ant. (mg/kg) V31	161.28	183.80	0.61	22.88	0.78	**	444.46
	Ant. (mg/kg) V48	225.87	261.52	0.22	25.80	0.91	***	537.20
	Ant. (mg/kg) V40	189.22	224.66	0.42	25.24	0.71	*	580.22
<b>Cabernet Sauvignon</b>	Ant. (mg/kg) V58	116.59	134.99	0.87	13.99	0.96	***	261.66
	Ant. (mg/kg) V53	131.10	136.81	0.86	16.01	0.92	***	290.50
	Ant. (mg/kg) V56	159.89	183.68	0.75	22.64	0.93	***	368.91
	Ant. (mg/kg) V57	173.67	199.32	0.71	22.88	0.87	**	427.96
	Ant. (mg/kg) V49	161.11	182.37	0.76	15.74	0.79	**	432.07